

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 3215

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en tout

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Mademoiselle Andrée LOUTELLIER

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : CONSTANTES DE FORCE DES DERIVES DE SUBSTITUTION DU
NICKEL CARBONYLE : CALCUL ET INTERPRETATION.

Soutenue le : 5 Novembre 1969 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BENARD	:	Président
P. SOUCHAY		} Examineurs
P. BARCHEWITZ		
M. BIGORGNE		



N° 12. — ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE
ET DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE FORCE
DANS LES COMPLEXES $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$ ($A = \text{F}, \text{OCH}_3, \text{CH}_3$).

I. — Coordonnées symétriques et matrices G et F,

par Andrée LOUTELLIER et Michaël BIGORNE.

(Laboratoire de chimie minérale, École Nationale Supérieure de chimie de Paris,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5^e.)

(Manuscrit reçu le 10.6.69.)

SOMMAIRE

La détermination des constantes de force des diverses liaisons des complexes $\text{M}(\text{CO})_{4-n}(\text{XY}_3)_n$ ($n = 1, 2, 3, 4$) nécessite la connaissance des matrices G définissant l'énergie cinétique de vibration. Les coordonnées symétriques, les matrices G et les expressions littérales des constantes de force symétriques sont déterminées pour ces molécules, l'angle $Y-X-Y$ ayant une valeur quelconque α . Les expressions des coordonnées symétriques d'espèce A_1 relatives aux angles situés autour de l'atome de phosphore ont été calculées pour le ligand libre et pour le complexe : elles laissent prévoir pour le complexe un relèvement de la fréquence correspondante.

SUMMARY

Knowledge of G matrices which define the vibrational kinetic energy is necessary to determine force constants of the various bonds in $\text{M}(\text{CO})_{4-n}(\text{XY}_3)_n$ ($n = 1, 2, 3, 4$) complexes. The symmetry coordinates, the G matrix and the equations for symmetry force constants are given, for an arbitrary value of the angle $Y-X-Y$. Symmetrical coordinate equations of A_1 species of the angles adjacent to the phosphorus atom have been calculated for the free ligand and for the complex; on the basis of these equations an increase in frequency relative to the complex is expected.

Introduction.

Les dérivés des métaux carbonyle $\text{M}(\text{CO})_{x-n}\text{L}_n$, L étant un ligand possédant un doublet libre et n le degré de substitution ont fait l'objet de nombreuses études spectroscopiques. L'intérêt s'est porté d'abord sur les liaisons CO et MC. Les constantes de force des liaisons CO ont été déterminées ⁽⁶⁾ en isolant les vibrateurs CO; les constantes de force des liaisons CO et MC des dérivés substitués du nickel carbonyle ⁽⁷⁾ ont été obtenues en tenant compte des deux vibrateurs CO et MC. De même, les constantes de force diagonales, de symétrie A_1 des complexes $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ ⁽⁸⁾ et $\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ ⁽⁷⁾ ont été déterminées, et plus récemment celles de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ ⁽³⁾.

Nous abordons ici l'étude des dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$ (avec $A = \text{F}, \text{OCH}_3, \text{CH}_3$), la basicité du ligand variant ainsi dans de larges limites, sous l'angle des constantes de force de toutes les liaisons. Nous portons notre attention tout particulièrement sur la liaison de coordination $\text{Ni}-\text{P}$ et sur les liaisons internes au ligand PA_3 , afin d'observer

dans ces séries les variations des constantes de force liées aux contenus électroniques de ces liaisons.

Ce travail est divisé en trois parties.

1) Les coordonnées symétriques et les matrices G définissant l'énergie cinétique de vibration sont calculées pour les quatre molécules $\text{M}(\text{CO})_{4-n}(\text{XY}_3)_n$.

2) Les fréquences des vibrations fondamentales des dérivés substitués du nickel carbonyle sont déterminées expérimentalement dans les séries PF_3 , $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ et $\text{P}(\text{CH}_3)_3$. (Par la suite nous désignerons le radical CH_3 par Me.)

3) Les constantes de force des diverses liaisons de ces complexes sont calculées suivant un champ de force de valence.

Coordonnées symétriques et matrices G et F.

Plusieurs auteurs, en particulier, SHIMIZU et MURATA ⁽²⁾ ont publié les matrices G des molécules $\text{MZ}_{4-n}(\text{XY}_3)_n$, dans lesquelles tous les angles sont tétraédriques.

Il était nécessaire de déterminer les matrices G des quatre molécules $\text{M}(\text{CO})_{4-n}(\text{XY}_3)_n$ avec $n = 1, 2, 3, 4$ dans les conditions suivantes : à l'équilibre, les angles autour de l'atome M sont tétraédriques, les atomes M, C, O sont colinéaires et les angles YXY ont une valeur quelconque α .

Ce calcul est très général : il permet d'obtenir les matrices de toutes les molécules dérivant du tétraèdre, en particulier les complexes dans lesquels les groupes XY_3 sont des ligands.

Le nombre et les espèces de symétrie ⁽³⁾ des vibrations des molécules $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$, PA_3 possédant la symétrie C_{3v} , prévus par la théorie des groupes sont rappelés dans le tableau I. En ce qui concerne les vibrations d'extension $\text{P}-\text{A}$ et de déformation $\text{A}-\text{P}-\text{A}$, nous précisons celles provenant de la vibration symétrique A_1 ou de la vibration doublement dégénérée E de PA_3 considéré isolément; par exemple $\text{B}_1(\text{E})$ désigne une vibration de symétrie moléculaire B_1 dérivant de la symétrie E de PA_3 .

En général, pour ces différentes molécules, dans la symétrie A_1 , il existe ⁽¹⁾ au moins une coordonnée surabondante.

TABLEAU I

Nombre et modes de symétrie des vibrations des complexes $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$.

	$\text{Ni}(\text{CO}_4)$	$\text{Ni}(\text{CO}_3)\text{PA}_3$	$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PA}_3)_2$	$\text{NiCO}(\text{PA}_3)_3$	$\text{Ni}(\text{PA}_3)_4$
Groupe de symétrie	T_d	C_{3v}	C_{2v}	C_{3v}	T_d
Structure vibrationnelle ..	$2 A_1 + 2 E$ $+ F_1 + 4 F_2$	$7 A_1 + 2 A_2$ $+ 9 E$	$11 A_1 + 6 A_2$ $+ 8 B_1 + 8 B_2$	$9 A_1 + 4 A_2$ $+ 13 E$	$3 A_1 + 4 E + A_2$ $+ 4 F_1 + 7 F_2$
Extensions C—O (1 900- 2 100 cm^{-1})	$A_1 R$ F_2	A_1 E	A_1 B_1	A_1	
Extensions Ni—C (350- 550 cm^{-1})	$A_1 R$ F_2	A_1 E	A_1 B_1	A_1	
Déformation Ni—C—O (300-500 cm^{-1})	$E R$ $F_1 \text{ In}$ F_2	A_1 $A_2 \text{ In}$ $2 E$	A_1 $A_2 R$ B_1 B_2	E	
Extensions P—A.....		A_1 E	$2 A_1(A_1 + E)$ $A_2(E) R$ $B_1(E)$ $2 B_2(A_1 + E)$	$2 A_1(A_1 + E)$ $A_2(E) \text{ In}$ $3 E(A_1 + 2 E)$	$A_1(A_1) R$ $E(E) R$ $F_1(E) \text{ In}$ $2 F_2(A_1 + E)$
Déformations A—P—A .		A_1 E	$2 A_1(A_1 + E)$ $A_2(E) R$ $B_1(E)$ $2 B_2(A_1 + E)$	$2 A_1(A_1 + E)$ $A_2(E) \text{ In}$ $3 E(A_1 + 2 E)$	$A_1(A_1) R$ $E(E) R$ $F_1(E) \text{ In}$ $2 F_2(A_1 + E)$
Balancements Ni—P—A ₃		E	A_1 $A_2 R$ B_1 B_2	A_1 $A_2 \text{ In}$ $2 E$	E $F_1 \text{ In}$ F_2
Torsions Ni—PA ₃		$A_2 \text{ In}$	$A_2 R$ B_1	$A_2 \text{ In}$ E	$A_2 \text{ In}$ $F_1 \text{ In}$
Extensions Ni—P (180- 260 cm^{-1})		A_1	A_1 B_2	A_1 E	$A_1 R$ F_2
Déformations (40-80 cm^{-1}) C—Ni—C	$E R$ F_2	A_1 E E	A_1		
C—Ni—P			$A_2 R$ B_1 B_2 A_1	E	
P—Ni—P				A_1 E	$E R$ F_2

(R : active en RAMAN seulement; In : inactive en RAMAN et en infrarouge).

1) La première coordonnée surabondante S_0 correspond à la relation existant entre les angles (α) Y—X—Y et (β) M—X—Y, autour de l'atome X.

$$S_0 = 2 \sin \alpha (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) - 3 \sin 2\beta (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) = 0.$$

Les notations $\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$ désignent les variations des angles du même nom; il en est de même par la suite.

On est donc obligé de considérer, non pas la coordonnée interne α_i , mais la coordonnée interne γ_i , combinaison linéaire de α_i et β_i (4): de l'équation ci-dessus, on tire

$$\gamma_i = -\frac{1}{\sqrt{1+K^2}}(K\alpha_i + \beta_i) \quad \text{avec} \quad K = \frac{3 \sin 2\beta}{2 \sin \alpha}$$

et dans le cas particulier où les angles α et β sont tétraédriques $K = -1$.

Cette coordonnée surabondante S_0 existe pour les quatre molécules étudiées.

2) Une deuxième coordonnée correspond à la relation existant entre les six angles situés autour de l'atome M, pour certains dérivés.

a) Pour la molécule $\text{M}(\text{CO})_3\text{XY}_3$ (voir fig. 3) la coordonnée surabondante est $S'_0 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\Sigma a_i + \Sigma b_i)$

la coordonnée symétrique interne à considérer est alors:

$$Sd_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(a_1 + a_2 + a_3 - b_1 - b_2 - b_3).$$

b) Pour la molécule $\text{M}(\text{CO})_2(\text{XY}_3)_2$ (voir fig.

la coordonnée surabondante

$$S'_0 = \frac{1}{\sqrt{6}} (a_{11} + a_{12} + a_{21} + a_{22} + b + c) = 0$$

orthogonale aux deux coordonnées symétriques internes :

$$Sd_{IIa} = \frac{1}{\sqrt{2}} (c - b)$$

$$Sd_{IIb} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2b + 2c - a_{11} - a_{12} - a_{21} - a_{22})$$

(a_{ij} désigne l'angle C_iMX_j).

c) De même pour la molécule $MCO(XY_3)_3$ (voir fig. 5) la coordonnée symétrique interne est :

$$Sd_{III} = \frac{1}{\sqrt{6}} (c_1 + c_2 + c_3 - a_1 - a_2 - a_3).$$

Pour chacune des molécules étudiées, il existe les deux structures I et II (voir fig. 1) appartenant au même groupe de symétrie et se déduisant l'une de l'autre par une rotation de $\frac{\pi}{3}$ des groupes XY_3 autour de l'axe $M-X$. Nous considérons ici la structure I.

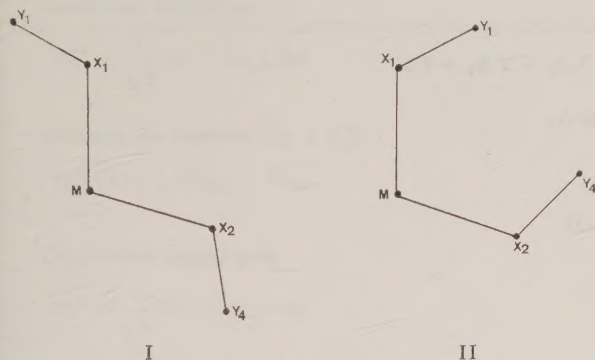


Fig. 1. — Schéma permettant de distinguer les deux structures.

Les éléments $G_{ll'}$ changeant de signe d'une structure à l'autre sont indiqués par un astérisque, $*G_{ll'}$. Dans les deux cas, les constantes de force diagonales ont la même valeur, les constantes non diagonales $*F_{ll'}$ correspondantes sont changées de signe.

Les éléments des matrices symétriques G sont écrits ligne par ligne, dans l'ordre utilisé pour les coordonnées symétriques. Le numéro de la ligne est indiqué entre parenthèses en face du terme diagonal.

Les coordonnées internes sont indiquées pour chaque molécule, v est relatif à la liaison $X-Y$, v_{A1} et v_E se rapportent respectivement aux vibrations provenant de la vibration entièrement symétrique A_1 ou doublement dégénérée E du groupe XY_3 considéré isolément, dans le cas de $MCO(XY_3)_3$, v_{IE} et v_{IE} permettent de distinguer les deux vibrations de symétrie locale E .

Nous utilisons les notations suivantes :

— μ_A désigne l'inverse de la masse de l'atome A .

— σ , τ , ρ , ω sont respectivement les inverses des longueurs des liaisons $M-C$, $C-O$, $M-X$ et $X-Y$.

Les expressions littérales des constantes de force symétriques $F_{ll'}$, sont indiquées en face des éléments $G_{ll'}$ correspondants et sont notées comme indiqué ci-dessous.

1) Dans le terme général $F_{ll'}$, F^1 est relatif à deux coordonnées internes de même indice (l_1 et l'_1) et F^2 est relatif à l_1 et l'_2 . Dans l'expression de $F_{ll'}$ figurent les indices seulement, les lettres l et l' identiques à celles du terme $G_{ll'}$ ne sont pas écrites.

2) Pour la coordonnée interne v les indices sont résumés ci-dessous

	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6	v_7	v_8	v_9	v_{10}	v_{11}	v_{12}
v_1	F_v^1	F_v^2	F_v^2	F_v^3	F_v^4	F_v^4	F_v^4	F_v^5	F_v^6	F_v^4	F_v^6	F_v^5

F_v^1 désigne la constante de force principale de la liaison $X-Y$ et F_v^2 la constante de force d'interaction entre deux liaisons $X-Y$ appartenant au même groupe XY_3 ; F_v^3 , F_v^4 , F_v^5 et F_v^6 sont les constantes d'interaction entre deux liaisons $X-Y$ appartenant à deux groupes XY_3 .

Les diverses positions des deux liaisons $X-Y$ considérées par rapport au plan P_iMP_j sont représentées sur la figure 2.

Les mêmes indices sont utilisés pour les coordonnées internes α , β , γ .

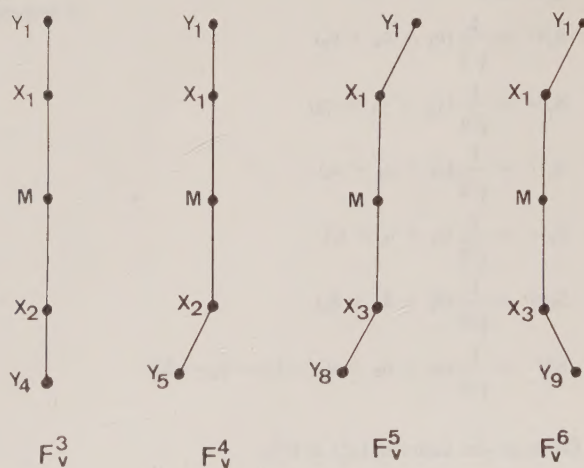
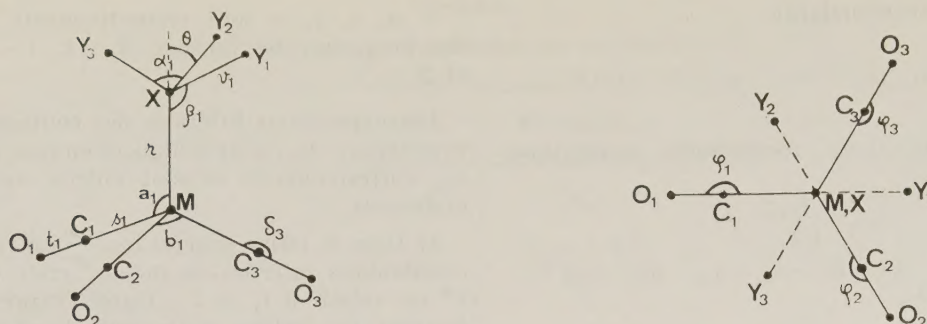


Fig. 2. — Représentation des différentes constantes d'interaction entre deux liaisons $P-A$ appartenant à deux groupes PA_3 .

3) Pour les autres coordonnées internes, quand cela est nécessaire, les indices utilisés sont précisés pour chaque molécule.

Dans les tableaux II, III, IV et V sont donnés les éléments des matrices G et F symétriques pour les molécules $M(CO)_{4-n}(XY_3)_n$ ($n = 1, 2, 3, 4$).

Les torsions des groupes $M-X-Y_3$ n'ont pas été considérées.


 Fig. 3. — Coordonnées internes de la molécule $M(\text{CO})_3\text{XY}_3$.

Plans.

 $\text{Y}_1\text{XMC}_1, \quad \text{Y}_2\text{XMC}_2, \quad \text{Y}_3\text{XMC}_3.$

Coordonnées internes.

s extension $\text{M}-\text{C}$,
 t extension $\text{C}-\text{O}$,
 r extension $\text{M}-\text{X}$,
 v extension $\text{X}-\text{Y}$,
 α déformation $\text{Y}-\text{X}-\text{Y}$,
 β déformation $\text{Y}-\text{X}-\text{M}$,

γ combinaison linéaire de α et β ,
 δ déformation $\text{M}-\text{C}-\text{O}$ dans le plan XMCO ,
 φ déformation $\text{M}-\text{C}-\text{O}$ perpendiculaire à δ ,
 a déformation $\text{C}-\text{M}-\text{X}$,
 b déformation $\text{C}-\text{M}-\text{C}$,
 d_I combinaison linéaire de a et b .

TABLEAU II

 Coordonnées symétriques et éléments G et F symétriques de $M(\text{CO})_3\text{XY}_3$.

 $M(\text{CO})_3\text{XY}_3 \quad C_{3v} \quad \Gamma = 7 A_1 + 2 A_2 + 9 E.$

 I. — Symétrie A_1 .

Coordonnées symétriques.

$$\begin{aligned}
 S_r^{A_1} &= r \\
 S_v^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (v_1 + v_2 + v_3) \\
 S_t^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (t_1 + t_2 + t_3) \\
 S_s^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (s_1 + s_2 + s_3) \\
 S_i^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (i_1 + i_2 + i_3) \\
 S_\delta^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\delta_1 + \delta_2 + \delta_3) \\
 S_{d_I}^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (a_1 + a_2 + a_3 - b_1 - b_2 - b_3)
 \end{aligned}$$

 Éléments des matrices $G_{ll}^{A_1}$ et $F_{ll}^{A_1}$.

$$\begin{aligned}
 (1) \quad G_{rr}^{A_1} &= \mu_M + \mu_X \\
 G_{rv}^{A_1} &= -\sqrt{3} \mu_X \cos \theta \\
 G_{rv_i}^{A_1} &= \sqrt{3} \omega \mu_X \sin \theta \sqrt{\frac{1 + 15 \cos^2 \theta}{1 + 3 \cos^2 \theta}} \\
 G_{rs}^{A_1} &= -\frac{\sqrt{3}}{3} \mu_M \\
 G_{rt}^{A_1} &= 0 \\
 G_{r\delta}^{A_1} &= \frac{2\sqrt{6}}{3} \sigma \mu_M \\
 G_{rd_I}^{A_1} &= \frac{4\sqrt{3}}{3} \sigma \mu_M
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{rr}^{A_1} &= F_r \\
 F_{rv}^{A_1} &= \sqrt{3} F_{rv} \\
 F_{rv_i}^{A_1} &= \sqrt{3} F_{rv_i} \\
 F_{rs}^{A_1} &= \sqrt{3} F_{rs} \\
 F_{rt}^{A_1} &= \sqrt{3} F_{rt} \\
 F_{r\delta}^{A_1} &= \sqrt{3} F_{r\delta}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(2) \quad G_{vv}^{A_1} &= 3\mu_X \cos^2 \theta + \mu_Y \\
G_{v\gamma}^{A_1} &= -3\omega\mu_X \sin \theta \cos \theta \sqrt{\frac{1+15 \cos^2 \theta}{1+3 \cos^2 \theta}} \\
G_{v\delta}^{A_1} &= G_{v\delta}^{A_1} = G_{v\delta_1}^{A_1} = 0 \\
(3) \quad G_{\gamma\gamma}^{A_1} &= \omega^2(3\mu_X \sin^2 \theta + \mu_Y) \frac{1+15 \cos^2 \theta}{1+3 \cos^2 \theta} \\
G_{\gamma\delta}^{A_1} &= G_{\gamma\delta}^{A_1} = G_{\gamma\delta_1}^{A_1} = 0 \\
(4) \quad G_{ss}^{A_1} &= \mu_C + \frac{1}{3} \mu_M \\
G_{st}^{A_1} &= -\mu_C \\
G_{s\delta}^{A_1} &= -\frac{2\sqrt{2}}{3} \sigma \mu_M \\
G_{s\delta_1}^{A_1} &= -\frac{4}{3} \sigma \mu_M \\
(5) \quad G_{tt}^{A_1} &= \mu_C + \mu_0 \\
G_{t\delta}^{A_1} &= G_{t\delta_1}^{A_1} = 0 \\
(6) \quad G_{\delta\delta}^{A_1} &= (\sigma + \tau)^2 \mu_C + \tau^2 \mu_0 + \frac{8}{3} \sigma^2 \mu_M \\
G_{\delta\delta_1}^{A_1} &= \sqrt{2} \sigma \left[(\sigma + \tau) \mu_C + \frac{8}{3} \sigma \mu_M \right] \\
(7) \quad G_{\delta_1\delta_1}^{A_1} &= 2\sigma^2 \left(\mu_C + \frac{8}{3} \mu_M \right)
\end{aligned}$$

$$F_{ll'}^{A_1} = F^1 + 2 F^2$$

II. — Symétrie A_2 .

Coordonnée symétrique.

$$S_{\varphi}^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)$$

Éléments des matrices $G_{ll'}^{A_2}$ et $F_{ll'}^{A_2}$.

$$G_{\varphi\varphi}^{A_2} = (\tau + \sigma)^2 \mu_C + \tau^2 \mu_0$$

$$F_{\varphi\varphi}^{A_2} = F^1 + 2 F^2$$

III. — Symétrie E.

Coordonnées symétriques.

$$S_v^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (2v_1 - v_2 - v_3)$$

$$S_\alpha^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)$$

$$S_\beta^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3)$$

$$S_s^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (2s_1 - s_2 - s_3)$$

$$S_t^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (2t_1 - t_2 - t_3)$$

$$S_\delta^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\delta_1 - \delta_2 - \delta_3)$$

$$S_\varphi^E = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2 - \varphi_3)$$

$$S_a^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (2a_1 - a_2 - a_3)$$

$$S_b^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (2b_1 - b_2 - b_3)$$

Éléments des matrices $G_{ll'}^E$ et $F_{ll'}^E$.

$$(1) \quad G_{vv}^E = \frac{3}{2} \mu_X \sin^2 \theta + \mu_Y$$

$$G_{v\alpha}^E = \frac{3\sqrt{3}}{2} \mu_X \frac{\omega \sin^3 \theta}{\sqrt{1+3 \cos^2 \theta}}$$

$$F_{ll'}^E = F^1 - F^2$$

$$\begin{aligned}
G_{v\beta}^E &= -\frac{3}{2} \mu_X (\rho + \omega \cos \theta) \sin \theta \\
G_{vs}^E &= G_{vt}^E = G_{v\delta}^E = G_{v\tau}^E = 0 \\
* G_{va}^E &= -\frac{3}{2} \mu_X \rho \sin \theta \\
G_{vb}^E &= 0 \\
(2) \quad G_{aa}^E &= \frac{3\omega^2}{1+3\cos^2\theta} \left[-\frac{3}{2} \mu_X \sin^4 \theta + \mu_Y (1 + \cos^2 \theta) \right] \\
G_{a\beta}^E &= \frac{-\sqrt{3}\omega}{2\sqrt{1+3\cos^2\theta}} [3\mu_X (\rho + \omega \cos \theta) \sin^2 \theta - 2\omega \mu_Y \cos \theta] \\
G_{as}^E &= G_{at}^E = G_{a\delta}^E = G_{a\tau}^E = G_{ab}^E = 0 \\
* G_{aa}^E &= -\frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{\rho \omega \sin^2 \theta}{\sqrt{1+3\cos^2\theta}} \mu_X \\
(3) \quad G_{\beta\beta}^E &= \frac{3}{2} \rho^2 \mu_M + \frac{3}{2} (\rho + \omega \cos \theta)^2 \mu_X + \omega^2 \mu_Y \\
* G_{\beta s}^E &= -\sqrt{2} \rho \mu_M \\
G_{\beta t}^E &= 0 \\
* G_{\beta\delta}^E &= -\frac{1}{2} \rho \sigma \mu_M \\
* G_{\beta\tau}^E &= \frac{3}{2} \rho \sigma \mu_M \\
* G_{\beta a}^E &= \frac{3}{2} \rho \left[\left(\rho + \frac{\sigma}{3} \right) \mu_M + (\rho + \omega \cos \theta) \mu_X \right] \\
* G_{\beta b}^E &= -2\rho \sigma \mu_M \\
(4) \quad G_{ss}^E &= \mu_C + \frac{4}{3} \mu_M \\
G_{st}^E &= -\mu_C \\
G_{s\delta}^E &= \frac{\sqrt{2}}{3} \sigma \mu_M \\
G_{s\tau}^E &= -\sqrt{2} \sigma \mu_M \\
G_{sa}^E &= -\sqrt{2} \left(\rho + \frac{\sigma}{3} \right) \mu_M \\
G_{sb}^E &= \frac{4\sqrt{2}}{3} \sigma \mu_M \\
(5) \quad G_{tt}^E &= \mu_C + \mu_0 \\
G_{t\delta}^E &= G_{ta}^E = G_{t\tau}^E = G_{tb}^E = 0 \\
(6) \quad G_{\delta\delta}^E &= (\sigma + \tau)^2 \mu_C + \tau^2 \mu_0 + \frac{\sigma^2}{6} \mu_M \\
G_{\delta\tau}^E &= -\frac{1}{2} \sigma^2 \mu_M \\
G_{\delta a}^E &= -\sigma \left[(\sigma + \tau) \mu_C + \frac{1}{2} \left(\rho + \frac{\sigma}{3} \right) \mu_M \right] \\
G_{\delta b}^E &= \sigma \left[-\frac{1}{2} (\sigma + \tau) \mu_C + \frac{2}{3} \sigma \mu_M \right] \\
(7) \quad G_{\tau\tau}^E &= (\sigma + \tau)^2 \mu_C + \tau^2 \mu_0 + \frac{3}{2} \sigma^2 \mu_M \\
G_{\tau a}^E &= \frac{1}{2} \sigma (3\rho + \sigma) \mu_M \\
G_{\tau b}^E &= -\sigma \left[\frac{3}{2} (\sigma + \tau) \mu_C + 2\sigma \mu_M \right] \\
(8) \quad G_{aa}^E &= \sigma^2 \mu_C + \frac{1}{6} (3\rho + \sigma)^2 \mu_M + \frac{3}{2} \rho^2 \mu_X \\
G_{ab}^E &= \sigma \left[\frac{\sigma}{2} \mu_C - 2 \left(\frac{\sigma}{3} + \rho \right) \mu_M \right] \\
(9) \quad G_{bb}^E &= \sigma^2 \left(\frac{5}{2} \mu_C + \frac{8}{3} \mu_M \right)
\end{aligned}$$

$$F_{I_2}^E = \sqrt{3} F^2$$

* Terme qui change de signe pour l'autre configuration moléculaire. Voir texte.

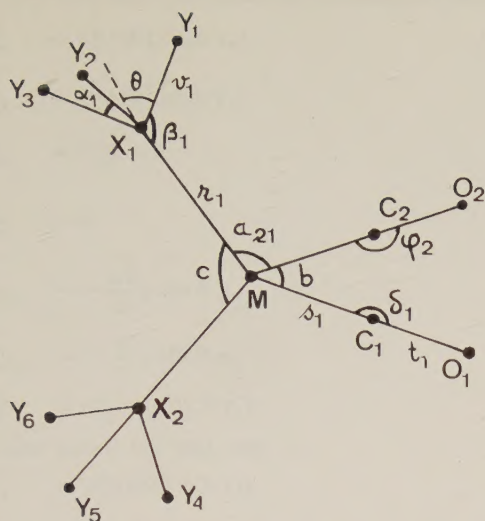
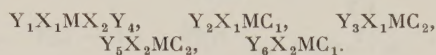


Fig. 4. — Coordonnées internes de la molécule $M(CO)_2(XY_3)_2$.

Plans.



Coordonnées internes.

$s, t, r, v, \alpha, \beta, \gamma$: voir $M(\text{CO}_3)\text{XY}_3$.

ϕ déformation $M - C - O$ dans le plan $C_1 - M - C_2$,

δ déformation M — C — O perpendiculaire à φ ,

a déformation $C \rightarrow M \rightarrow X$,

b déformation $C - M - C$,

c déformation $P \rightarrow M \rightarrow P$,

d_{IIa} combinaison linéaire de $b, c,$

d_{IIb} combinaison linéaire de a, b, c .

TABLEAU III

Coordonnées symétriques et éléments G et F symétriques de $M(CO)_2(XY_3)_2$.

$$\text{M(CO)}_2(\text{XY}_3)_2 \quad C_{2v} \quad \Gamma = 11 A_1 + 6 A_2 + 8 B_1 + 8 B_2.$$

Notations supplémentaires pour les matrices F .

	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6
r_1	F^1	F^1	F^1	F^2	F^3	F^3
s_1	F^2	F^1	F^2	F^2	F^2	F^1
ϕ_1	F^1	F^2	F^3	F^1	F^3	F^2
δ_1	F^1	F^2	F^3	F^4	F^5	F^6
	c	b	a_{11}	a_{22}	a_{12}	a_{21}
r_1	F_{rc}	F_{rb}	F_{ra}^1	F_{ra}^2	F_{ra}^2	F_{ra}^1
v_1	F_{vc}^1	F_{vb}^1	F_{va}^2	F_{va}^3	F_{va}^3	F_{va}^2
v_2	F_{vc}^2	F_{vb}^2	F_{va}^4	F_{va}^4	F_{va}^2	F_{va}^2
s_1	F_{sc}^1	F_{sb}^1	F_{sa}^1	F_{sa}^2	F_{sa}^1	F_{sa}^2
ϕ_1	F_{sc}^2	F_{sb}^2	F_{sa}^2	F_{sa}^2	F_{sa}^2	F_{sa}^2
c	F_c	F_{cb}	F_{ca}^1	F_{ca}^2	F_{ca}^2	F_{ca}^1
a_{11}	F_{ac}	F_{ab}	F_a^1	F_a^2	F_a^3	F_a^4

I. — *Symétrie* A_1 .

Coordonnées symétriques.

$$S_r^{A_4} = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_1 + r_2)$$

$$S_{vA_1}^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{i=1}^6 v_i$$

$$S_{vE}^{A_4} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2v_1 - v_2 - v_3 + 2v_4 - v_5 - v_6)$$

$$S_{\gamma}^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{i=1}^6 \gamma_i$$

$$\begin{aligned}
S_{\alpha}^{A_1} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + 2\alpha_4 - \alpha_5 - \alpha_6) \\
S_{\beta}^{A_1} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3 + 2\beta_4 - \beta_5 - \beta_6) \\
S_s^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (s_1 + s_2) \\
S_t^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (t_1 + t_2) \\
S_{\varphi}^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2) \\
S_{d_{IIa}}^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (c - b) \\
S_{d_{IIb}}^{A_1} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2c + 2b - a_{11} - a_{12} - a_{21} - a_{22})
\end{aligned}$$

Éléments des matrices $G_{ll}^{A_1}$ et $F_{ll}^{A_1}$.

$$(1) G_{rr}^{A_1} = \frac{2}{3} \mu_M + \mu_X$$

$$G_{rvA_1}^{A_1} = G_{rv}^{A_1} [M(\text{CO})_3XY_3]$$

$$G_{rvE}^{A_1} = 0$$

$$G_{rI}^{A_1} = G_{rI}^{A_1} [M(\text{CO})_3XY_3]$$

$$G_{r\alpha}^{A_1} = 0$$

$$* G_{r\beta}^{A_1} = -\frac{2\sqrt{3}}{3} \rho \mu_M$$

$$G_{rs}^{A_1} = -\frac{2}{3} \mu_M$$

$$G_{rI}^{A_1} = 0$$

$$G_{r\tilde{r}}^{A_1} = -\frac{2\sqrt{2}}{3} \sigma \mu_M$$

$$G_{rvd_{IIa}}^{A_1} = -\frac{2\sqrt{2}}{3} (\rho + \sigma) \mu_M$$

$$G_{rvd_{IIb}}^{A_1} = \frac{2\sqrt{3}}{3} (-\rho + \sigma) \mu_M$$

$$(2) G_{v_{A_1}v_{A_1}}^{A_1} = G_{vv}^{A_1} [M(\text{CO})_3XY_3]$$

$$G_{v_{A_1}v_E}^{A_1} = 0$$

$$G_{v_{A_1}I}^{A_1} = G_{vI}^{A_1} [M(\text{CO})_3XY_3]$$

$$G_{v_{A_1}\alpha}^{A_1} = G_{v_{A_1}\beta}^{A_1} = 0$$

$$G_{v_{A_1}s}^{A_1} = G_{v_{A_1}t}^{A_1} = 0$$

$$G_{v_{A_1}\tilde{r}}^{A_1} = 0$$

$$G_{v_{A_1}d_{IIa}}^{A_1} = 0$$

$$G_{v_{A_1}d_{IIb}}^{A_1} = 0$$

$$(3) G_{v_Ev_E}^{A_1} = G_{vv}^E [M(\text{CO})_3XY_3]$$

$$G_{v_E\tilde{r}}^{A_1} = 0$$

$$F^{A_1} = F^1 + F^2$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (3 F^1 + F^2 + 2 F^3)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (F^2 - F^3)$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (3 F^1 + F^2 + 2 F^3)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (F^2 - F^3)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (F^2 - F^3)$$

$$F^{A_1} = 2 F$$

$$F^{A_1} = 2 F$$

$$F^{A_1} = 2 F$$

$$F^{A_1} = F_{rc} - F_{rb}$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (F_{rc} + F_{rb} - F_{ra}^1 - F_{ra}^2)$$

$$F_{v_{A_1}}^{A_1} = F_v^1 + 2 F_v^2 + \frac{1}{3} (F_v^3 + 4 F_v^4 + 2 F_v^5 + 2 F_v^6)$$

$$F^{A_1} = \frac{\sqrt{2}}{3} (F^3 + F^4 - F^5 - F^6)$$

$$F^{A_1} = F^1 + 2 F^2 + \frac{1}{3} (F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6)$$

$$F^{A_1} = \frac{\sqrt{2}}{3} (F^3 + F^4 - F^5 - F^6)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{3}} (F^1 + 2 F^2)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (2 F^1 - F^2 - F^3)$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (F_{cv}^1 + 2 F_{cv}^2 - F_{bv}^1 - 2 F_{bv}^2)$$

$$F^{A_1} = \frac{\sqrt{2}}{3} (F_{cv}^1 + 2 F_{cv}^2 + F_{bv}^1 + 2 F_{bv}^2 - F_{av}^1 - 2 F_{av}^2 - F_{av}^3 - F_{av}^4 - F_{av}^5)$$

$$F^{A_1} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (2 F^3 - 4 F^4 + F^5 + F^6)$$

$$F^{A_1} = \frac{\sqrt{2}}{3} (F^3 + F^4 - F^5 - F^6)$$

$$G_{v_{\alpha}\alpha}^{A_1} = G_{\alpha\alpha}^E [M(\text{CO})_3XY_3]$$

$$G_{v_{\beta}\beta}^{A_1} = G_{\beta\beta}^E [M(\text{CO})_3XY_3]$$

$$G_{v_{\alpha}\alpha}^{A_1} = G_{v_{\beta}\beta}^{A_1} = 0$$

$$G_{v_{\alpha}\alpha}^{A_1} = 0$$

$$* G_{v_{\alpha}\alpha}^{A_1} = -\frac{\sqrt{6}}{2} \rho \sin \theta \mu_X$$

$$* G_{v_{\beta}\beta}^{A_1} = -\frac{3}{2} \rho \sin \theta \mu_X$$

$$(4) G_{v_{\alpha}\alpha}^{A_1} = G_{v_{\beta}\beta}^{A_1} [M(\text{CO})_3XY_3]$$

Les autres termes $G_{v_{\alpha}\alpha}^{A_1}$ sont nuls.

$$(5) G_{\alpha\alpha}^{A_1} = G_{\alpha\alpha}^E [M(\text{CO})_3XY_3]$$

$$G_{\alpha\alpha}^{A_1} = G_{\alpha\alpha}^E [M(\text{CO})_3XY_3]$$

$$G_{\alpha\alpha}^{A_1} = G_{\alpha\alpha}^{A_1} = G_{\alpha\alpha}^{A_1} = 0$$

$$* G_{\alpha\alpha}^{A_1} = -\frac{3\sqrt{2}}{2} \rho \omega \frac{\sin^2 \theta}{\sqrt{1+3\cos^2 \theta}} \mu_X$$

$$* G_{\alpha\alpha}^{A_1} = -\frac{3\sqrt{3}}{2} \rho \omega \frac{\sin^2 \theta}{\sqrt{1+3\cos^2 \theta}} \mu_X$$

$$(6) G_{\beta\beta}^{A_1} = 2\rho^2 \mu_M + \frac{3}{2} (\rho + \omega \cos \theta)^2 \mu_X + \omega^2 \mu_Y$$

$$* G_{\beta\beta}^{A_1} = \frac{2\sqrt{3}}{3} \rho \mu_M$$

$$G_{\beta\beta}^{A_1} = 0$$

$$* G_{\beta\beta}^{A_1} = \frac{2\sqrt{6}}{3} \rho \sigma \mu_M$$

$$* G_{\beta\beta}^{A_1} = \frac{\sqrt{6}}{6} \rho [4(\rho + \sigma) \mu_M + 3(\rho + \omega \cos \theta) \mu_X]$$

$$* G_{\beta\beta}^{A_1} = \rho [2(\rho - \sigma) \mu_M + \frac{3}{2} (\rho + \omega \cos \theta) \mu_X]$$

$$(7) G_{\alpha\alpha}^{A_1} = \mu_C + \frac{2}{3} \mu_M$$

$$G_{\alpha\alpha}^{A_1} = -\mu_C$$

$$G_{\alpha\alpha}^{A_1} = \frac{2\sqrt{2}}{3} \sigma \mu_M$$

$$G_{\alpha\alpha}^{A_1} = \frac{2\sqrt{2}}{3} (\rho + \sigma) \mu_M$$

$$G_{\alpha\alpha}^{A_1} = \frac{2\sqrt{3}}{3} (\rho - \sigma) \mu_M$$

$$(8) G_{\alpha\alpha}^{A_1} = \mu_C + \mu_0$$

Les termes suivants $G_{\alpha\alpha}^{A_1}$ sont nuls.

$$(9) G_{\alpha\alpha}^{A_1} = (\sigma + \tau)^2 \mu_C + \tau^2 \mu_0 + \frac{4}{3} \sigma^2 \mu_M$$

$$G_{\alpha\alpha}^{A_1} = \sigma [(\sigma + \tau) \mu_C + \frac{4}{3} (\rho + \sigma) \mu_M]$$

$$G_{\alpha\alpha}^{A_1} = \frac{\sigma}{\sqrt{6}} [4(\rho - \sigma) \mu_M - 3(\sigma + \tau) \mu_C]$$

$$(10) G_{\alpha\alpha}^{A_1} = \sigma^2 \mu_C + \frac{4}{3} (\rho + \sigma)^2 \mu_M + \rho^2 \mu_X$$

$$G_{\alpha\alpha}^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{6}} [-3\sigma^2 \mu_C + 4(\rho^2 - \sigma^2) \mu_M + 3\rho^2 \mu_X]$$

$$(11) G_{\alpha\alpha}^{A_1} = \frac{3}{2} \sigma^2 \mu_C + 2(\rho - \sigma)^2 \mu_M + \frac{3}{2} \rho^2 \mu_X$$

$$F^{A_1} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (2 F^3 - 4 F^4 + F^5 + F^6)$$

$$F^{A_1} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (2 F^3 - 4 F^4 + F^5 + F^6)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (F^2 - F^1)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (2 F^1 - F^2 - F^3)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} [(F_{vc}^1 - F_{vc}^2) - (F_{vb}^1 - F_{vb}^2)]$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{3} [2(F_{vc}^1 - F_{vc}^2 + F_{vb}^1 - F_{vb}^2) + F_{va}^1 - F_{va}^2 - 2 F_{va}^3 + F_{va}^4 + F_{va}^5]$$

$$F^{A_1} = F^1 + 2 F^2 + \frac{1}{3} (F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6)$$

$$F^{A_1} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (2 F^3 - 4 F^4 + F^5 + F^6)$$

$$F^{A_1} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (2 F^3 - 4 F^4 + F^5 + F^6)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (F_{ac}^1 - F_{ac}^2 - F_{ab}^1 + F_{ab}^2)$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{3} [2(F_{ac}^1 - F_{ac}^2 + F_{ab}^1 - F_{ab}^2) + F_{aa}^1 - F_{aa}^2 - 2 F_{aa}^3 + F_{aa}^4 + F_{aa}^5]$$

$$F^{A_1} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (2 F^3 - 4 F^4 + F^5 + F^6)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (F^2 - F^1)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (F^2 - F^1)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (2 F^1 - F^2 - F^3)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} [(F_{\beta c}^1 - F_{\beta c}^2) - (F_{\beta b}^1 - F_{\beta b}^2)]$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{3} [2(F_{\beta c}^1 - F_{\beta c}^2 + F_{\beta b}^1 - F_{\beta b}^2) + F_{\beta a}^1 - F_{\beta a}^2 - 2 F_{\beta a}^3 + F_{\beta a}^4 + F_{\beta a}^5]$$

$$F^{A_1} = F^1 + F^2$$

$$F^{A_1} = F^1 + F^2$$

$$F^{A_1} = F^1 + F^2$$

$$F^{A_1} = F_{sa} - F_{sb}$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (F_{sc} + F_{sb} - F_{sa} - F_{sa}^2)$$

$$F^{A_1} = F^1 + F^2$$

$$F^{A_1} = F^1 + F^2$$

$$F^{A_1} = F_{\alpha c} - F_{\alpha b}$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (F_{\alpha c} + F_{\alpha b} - F_{\alpha a} - F_{\alpha a}^2)$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{2} (F_c + F_b - 2 F_{cb})$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{6}} (F_c - F_b + 2 F_{ab} - 2 F_{ac})$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{3} (F_c + F_b + 2 F_{cb} + F_a^1 + F_a^2 + F_a^3 + F_a^4 - 4 F_{ac} - 4 F_{ab})$$

II. — Symétrie A_2

Coordonnées symétriques.

$$S_{v_1 v_2}^{A_2} = \frac{1}{2} (v_2 - v_3 + v_5 - v_6)$$

$$S_{\alpha}^{A_2} = \frac{1}{2} (\alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_5 - \alpha_6)$$

$$S_{\beta}^{A_2} = \frac{1}{2} (\beta_2 - \beta_3 + \beta_5 - \beta_6)$$

$$S_{\delta}^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_1 - \delta_2)$$

$$S_a^{A_2} = \frac{1}{2} (a_{11} + a_{22} - a_{12} - a_{21})$$

Éléments des matrices $G_{ii}^{A_2}$ et $F_{ii}^{A_2}$.

$$(1) G_{vv}^{A_2} = G_{vv}^E [M(\text{CO})_3 X Y_3]$$

$$G_{v\alpha}^{A_2} = G_{v\alpha}^E [M(\text{CO})_3 X Y_3]$$

$$G_{v\beta}^{A_2} = G_{v\beta}^E [M(\text{CO})_3 X Y_3]$$

$$G_{v\delta}^{A_2} = 0$$

$$* G_{va}^{A_2} = -\frac{3}{2} \rho \sin \theta \mu_X$$

$$(2) G_{\alpha\alpha}^{A_2} = G_{\alpha\alpha}^E [M(\text{CO})_3 X Y_3]$$

$$G_{\alpha\beta}^{A_2} = G_{\alpha\beta}^E [M(\text{CO})_3 X Y_3]$$

$$G_{\alpha\delta}^{A_2} = 0$$

$$* G_{a\alpha}^{A_2} = -\frac{3\sqrt{3}}{2} \rho \frac{\omega \sin^2 \theta}{\sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta}} \mu_Y$$

$$(3) G_{\beta\beta}^{A_2} = \omega^2 \mu_Y + \frac{3}{2} (\rho + \omega \cos \theta)^2 \mu_X$$

$$* G_{\beta\delta}^{A_2} = 0$$

$$* G_{\beta a}^{A_2} = \frac{3}{2} \rho (\rho + \omega \cos \theta) \mu_X$$

$$(4) G_{\delta\delta}^{A_2} = (\rho + \omega)^2 \mu_C + \omega^2 \mu_0$$

$$G_{\delta a}^{A_2} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \sigma \left[(\sigma + \tau) \mu_C + \left(\sigma + \frac{\rho}{3} \right) \mu_M \right]$$

$$(5) G_{aa}^{A_2} = \frac{3}{2} (\rho^2 \mu_X + \sigma^2 \mu_C)$$

$$F^{A_2} = F^1 - F^2 + F^5 - F^6$$

$$F^{A_2} = F^1 - F^2 + F^5 - F^6$$

$$F^{A_2} = F^1 - F^2 + F^5 - F^6$$

$$F^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (F^2 - F^3 + F^5 - F^6)$$

$$F^{A_2} = F^1 - F^2 + F^4 - F^5$$

$$F^{A_2} = F^1 - F^2 + F^5 - F^6$$

$$F^{A_2} = F^1 - F^2 + F^5 - F^6$$

$$F^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (F^2 - F^3 + F^5 - F^6)$$

$$F^{A_2} = F^1 - F^2 + F^4 - F^5$$

$$F^{A_2} = F^1 - F^2 + F^5 - F^6$$

$$F^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (F^2 - F^3 + F^5 - F^6)$$

$$F^{A_2} = F^1 - F^2 + F^4 - F^5$$

$$F^{A_2} = F^1 - F^2$$

$$F^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (F^1 + F^2 - F^3 - F^4)$$

$$F^{A_2} = F_a^1 + F_a^2 - F_a^3 - F_a^4$$

III. — Symétrie B_1 .

Coordonnées symétriques.

$$S_{v_1 v_2}^{B_1} = \frac{1}{2} (v_2 - v_3 - v_5 + v_6)$$

$$S_{\alpha}^{B_1} = \frac{1}{2} (\alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_5 + \alpha_6)$$

$$S_{\beta}^{B_1} = \frac{1}{2} (\beta_2 - \beta_3 - \beta_5 + \beta_6)$$

$$S_s^{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (s_1 - s_2)$$

$$S_t^{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (t_1 - t_2)$$

$$S_{\varphi}^{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2)$$

$$S_a^{B_1} = \frac{1}{2} (a_{11} + a_{12} - a_{21} - a_{22})$$

Éléments des matrices $G_{ll'}^{B_1}$ et $F_{ll'}^{B_1}$.

(1) $G_{vv}^{B_1} = G_{vv}^E [M(CO)_3 X Y_3]$ $G_{va}^{B_1} = G_{va}^E [M(CO)_3 X Y_3]$ $G_{v\beta}^{B_1} = G_{v\beta}^E [M(CO)_3 X Y_3]$ $G_{vs}^{B_1} = G_{vt}^{B_1} = 0$ $G_{v\tau}^{B_1} = 0$ $* G_{va}^{B_1} = -\frac{3}{2} \rho \sin \theta \mu_X$ (2) $G_{\alpha\alpha}^{B_1} = G_{\alpha\alpha}^E [M(CO)_3 X Y_3]$ $G_{\alpha\beta}^{B_1} = G_{\alpha\beta}^E [M(CO)_3 X Y_3]$ $G_{\alpha s}^{B_1} = G_{\alpha t}^{B_1} = G_{\alpha\tau}^{B_1} = 0$ $* G_{\alpha a}^{B_1} = -\frac{3\sqrt{3}}{2} \rho \frac{\omega \sin^2 \theta}{\sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta}} \mu_X$ (3) $G_{\beta\beta}^{B_1} = 3\rho^2 \mu_M + \frac{3}{2} (\rho + \omega)^2 \mu_X + \omega^2 \mu_Y$ $G_{\beta s}^{B_1} = -2\rho \mu_M$ $G_{\beta t}^{B_1} = 0$ $* G_{\beta\tau}^{B_1} = \sqrt{2} \rho \sigma \mu_M$ $* G_{\beta a}^{B_1} = \frac{3}{2} \rho (\rho + \omega \cos \theta) \mu_X + 3\rho \left(\rho + \frac{\sigma}{3} \right) \mu_M$ (4) $G_{ss}^{B_1} = \mu_C + \frac{4}{3} \mu_M$ $G_{st}^{B_1} = -\mu_C$ $G_{s\tau}^{B_1} = -\frac{2\sqrt{2}}{3} \sigma \mu_M$ $G_{sa}^{B_1} = -2 \left(\rho + \frac{\sigma}{3} \right) \mu_M$ (5) $G_{tt}^{B_1} = \mu_C + \mu_0$ Les termes suivants $G_{tt'}^{B_1}$ sont nuls. (6) $G_{\tau\tau}^{B_1} = (\sigma + \tau)^2 \mu_C + \frac{2}{3} \sigma^2 \mu_M + \tau^2 \mu_0$ $G_{\tau a}^{B_1} = \frac{\sqrt{2}}{2} \sigma \left[(\sigma + \tau) \mu_C + 2 \left(\rho + \frac{\sigma}{3} \right) \mu_M \right]$ (7) $G_{aa}^{B_1} = \frac{1}{2} \sigma^2 \mu_C + \frac{1}{3} (3\rho + \sigma)^2 \mu_M + \frac{3}{2} \rho^2 \mu_X$	$F_v^{B_1} = F_v^1 - F_v^2 - F_v^5 + F_v^6$ $F^{B_1} = F^1 - F^2 - F^5 + F^6$ $F^{B_1} = F^1 - F^2 - F^5 + F^6$ $F^{B_1} = \sqrt{2}(F^1 - F^2)$ $F^{B_1} = \sqrt{2}(F^2 - F^3)$ $F^{B_1} = F^1 - F^2 + F^4 - F^5$ $F^{B_1} = F^1 - F^2 - F^5 + F^6$ $F^{B_1} = F^1 - F^2 - F^5 + F^6$ $F^{B_1} = F^1 - F^2 + F^4 - F^5$ $F^{B_1} = F^1 - F^2 - F^5 + F^6$ $F^{B_1} = \sqrt{2}(F^1 - F^2)$ $F^{B_1} = \sqrt{2}(F^1 - F^2)$ $F^{B_1} = \sqrt{2}(F^2 - F^3)$ $F^{B_1} = F^1 - F^2 + F^4 - F^5$ $F^{B_1} = F^1 - F^2$ $F^{B_1} = F^1 - F^2$ $F^{B_1} = F^1 - F^2$ $F^{B_1} = \sqrt{2}(F^1 - F^2)$ $F^{B_1} = F^1 - F^2$ $F^{B_1} = F^1 - F^2$ $F^{B_1} = \sqrt{2}(F^1 - F^2)$ $F^{B_1} = F^1 - F^2 + F^3 - F^4$
--	--

Coordonnées symétriques.

$$\begin{aligned}
 S_r^{B_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_2) \\
 S_{vA_1}^{B_2} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (v_1 + v_2 + v_3 - v_4 - v_5 - v_6) \\
 S_{vE}^{B_2} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2v_1 - v_2 - v_3 - 2v_4 + v_5 + v_6) \\
 S_\gamma^{B_2} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_4 - \gamma_5 - \gamma_6) \\
 S_\alpha^{B_2} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 - 2\alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6) \\
 S_\beta^{B_2} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3 - 2\beta_4 + \beta_5 + \beta_6) \\
 S_\delta^{B_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_1 + \delta_2) \\
 S_a^{B_2} &= \frac{1}{2} (a_{11} - a_{12} + a_{21} - a_{22})
 \end{aligned}$$

IV. — Symétrie B_2 .

Éléments des matrices $G_{II'}^{B_2}$ et $F_{II'}^{B_2}$.

$$(1) G_{rr'}^{B_2} = \frac{4}{3} \mu_M + \mu_Y$$

$$G_{rv_{A_1}}^{B_2} = G_{rv}^{A_1} [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{rv_K}^{B_2} = 0$$

$$G_{rv_Y}^{B_2} = G_{rv}^{A_1} [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{r\alpha}^{B_2} = 0$$

$$* G_{rv_\beta}^{B_2} = \frac{2\sqrt{3}}{3} \rho \mu_M$$

$$G_{r\delta}^{B_2} = \frac{2\sqrt{6}}{3} \sigma \mu_M$$

$$G_{r\alpha}^{B_2} = -\frac{2}{3} (\rho + 3\sigma) \mu_M$$

$$(2) G_{v_{A_1}v_{A_1}}^{B_2} = G_{vv}^{A_1} [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v_{A_1}v_K}^{B_2} = 0$$

$$G_{v_{A_1}Y}^{B_2} = G_{vv}^{A_1} [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v_{A_1}\alpha}^{B_2} = G_{v_{A_1}\beta}^{B_2} = G_{v_{A_1}\delta}^{B_2} = G_{v_{A_1}\alpha}^{B_2} = 0$$

$$(3) G_{v_Ev_E}^{B_2} = G_{vv}^E [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v_EY}^{B_2} = 0$$

$$G_{v_E\alpha}^{B_2} = G_{v\alpha}^E [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v_E\beta}^{B_2} = G_{v\beta}^E [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v_E\delta}^{B_2} = 0$$

$$* G_{v_E\alpha}^{B_2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \rho \sin \theta \mu_X$$

$$(4) G_{v_Y}^{B_2} = G_{vY}^{A_1} [M(CO)_3XY_3]$$

Les termes suivants $G_{vY}^{B_2}$ sont nuls.

$$(5) G_{\alpha\alpha}^{B_2} = G_{\alpha\alpha}^E [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{\alpha\beta}^{B_2} = G_{\alpha\beta}^E [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{\alpha\delta}^{B_2} = 0$$

$$* G_{\alpha\alpha}^{B_2} = \frac{3}{2} \rho \omega \frac{\sin^2 \theta}{\sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta}} \mu_X$$

$$(6) G_{\beta\beta}^{B_2} = \rho^2 \mu_M + \frac{3}{2} (\rho + \omega \cos \theta)^2 \mu_X + \omega^2 \mu_Y$$

$$* G_{\beta\beta}^{B_2} = \sqrt{2} \rho \sigma \mu_M$$

$$* G_{\beta\alpha}^{B_2} = -\frac{1}{\sqrt{3}} \left[(\rho^2 + 3\rho\sigma) \mu_M + \frac{3}{2} \rho (\rho + \omega \cos \theta) \mu_X \right]$$

$$(7) G_{\delta\delta}^{B_2} = (\sigma + \tau)^2 \mu_C + \tau^2 \mu_0 + 2\sigma^2 \mu_M$$

$$G_{\delta\alpha}^{B_2} = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \sigma \left[(\sigma + \tau) \mu_C + 2 \left(\frac{\rho}{3} + \sigma \right) \mu_M \right]$$

$$(8) G_{\alpha\alpha}^{B_2} = \frac{3}{2} \sigma^2 \mu_C + (\rho + 3\sigma)^2 \mu_M + \frac{1}{2} \rho^2 \mu_X$$

$$F^{B_2} = F^1 - F^2$$

$$F^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (3 F^1 - F^2 - 2 F^3)$$

$$F^{B_2} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (-F^2 + F^3)$$

$$F^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (3 F^1 - F^2 - 2 F^3)$$

$$F^{B_2} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (-F^2 + F^3)$$

$$F^{B_2} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (-F^2 + F^3)$$

$$F^{B_2} = 2 F$$

$$F^{B_2} = \sqrt{2} (F^1 - F^2)$$

$$F^{B_2} = F^1 + 2 F^2 - \frac{1}{3} (F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6)$$

$$F^{B_2} = \frac{2}{\sqrt{3}} (F^3 + F^4 - F^5 - F^6)$$

$$F^{B_2} = F^1 + 2 F^2 - \frac{1}{3} (F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6)$$

$$F^{B_2} = F^1 - F^2 - \frac{1}{3} (2 F^3 - 4 F^4 + F^5 + F^6)$$

$$F^{B_2} = -\frac{2\sqrt{3}}{3} (F^3 + F^4 - F^5 - F^6)$$

$$F^{B_2} = F^1 - F^2 - \frac{1}{3} (2 F^3 - 4 F^4 + F^5 + F^6)$$

$$F^{B_2} = F^1 - F^2 - \frac{1}{3} (2 F^3 - 4 F^4 + F^5 + F^6)$$

$$F^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2 F^1 - F^2 - F^3 - 2 F^4 + F^5 + F^6)$$

$$F^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (-F^1 + F^2 - 2 F^3 + F^4 + F^5)$$

$$F^{B_2} = F^1 + 2 F^2 - \frac{1}{3} (F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6)$$

$$F^{B_2} = F^1 - F^2 - \frac{1}{3} (2 F^3 - 4 F^4 + F^5 + F^6)$$

$$F^{B_2} = F^1 - F^2 - \frac{1}{3} (2 F^3 - 4 F^4 + F^5 + F^6)$$

$$F^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2 F^1 - F^2 - F^3 - 2 F^4 + F^5 + F^6)$$

$$F^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (-F^1 + F^2 - 2 F^3 + F^4 + F^5)$$

$$F^{B_2} = F^1 - F^2 - \frac{1}{3} (2 F^3 - 4 F^4 + F^5 + F^6)$$

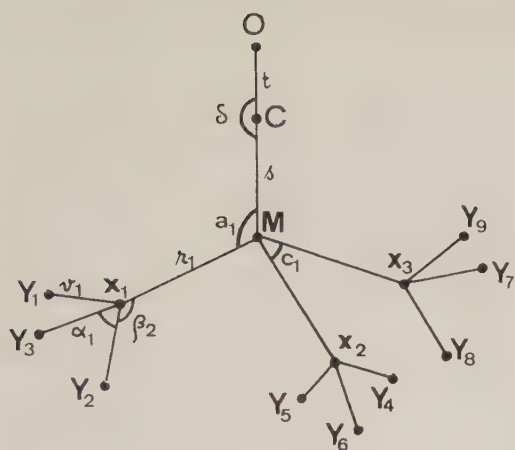
$$F^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2 F^1 - F^2 - F^3 - 2 F^4 + F^5 + F^6)$$

$$F^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (-F^1 + F^2 - 2 F^3 + F^4 + F^5)$$

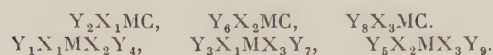
$$F^{B_2} = F^1 + F^2$$

$$F^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{6}} (F^1 - F^2 + F^3 - F^4)$$

$$F^{B_2} = F^1 - F^2 - F^3 + F^4$$

Fig. 5. — Coordonnées internes de la molécule $\text{MCO}(\text{XY}_3)_3$.

Plans.



Coordonnées internes.

$s, t, r, v, \alpha, \beta, \gamma$: voir $\text{M}(\text{CO})_3\text{XY}_3$,
 δ déformation $\text{M}-\text{C}-\text{O}$ dans le plan $\text{C}-\text{M}-\text{X}_1$,
 a déformation $\text{C}-\text{M}-\text{X}_i$,
 c déformation $\text{X}-\text{M}-\text{X}_i$,
 d_{III} combinaison linéaire de a et c .

TABLEAU IV

Coordonnées symétriques et éléments G et F symétriques de $\text{M}(\text{CO})(\text{XY}_3)_3$.

Notations supplémentaires pour les matrices F.

	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6	v_7	v_8	v_9
r_1	F ¹	F ¹	F ¹	F ²	F ³	F ³	F ²	F ³	F ³
s	F ²	F ¹	F ²	F ²	F ³	F ¹	F ²	F ¹	F ²
a_1	F ²	F ¹	F ²	F ⁴	F ⁵	F ³	F ⁴	F ³	F ⁵
c_1	F ⁴	F ³	F ⁴	F ¹	F ²	F ¹	F ¹	F ¹	F ³
δ	F ²	F ¹	F ²	F ⁴	F ⁵	F ³	F ⁴	F ³	F ⁵

	c_1	c_2	c_3	a_1	a_2	a_3
r_1	F ¹ _{ro}	F ² _{ro}	F ³ _{ro}	F ¹ _{ra}	F ² _{ra}	F ³ _{ra}
δ	F ¹ _{dc}	F ² _{dc}	F ³ _{dc}	F ¹ _{da}	F ² _{da}	F ³ _{da}

I. — Symétrie A_1 .

Coordonnées symétriques.

$$S_r^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(r_1 + r_2 + r_3)$$

$$S_{v_{A_1}}^{A_1} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^9 v_i$$

$$S_{v_E}^{A_1} = \frac{1}{3\sqrt{2}}(2v_2 - v_1 - v_3 + 2v_6 - v_4 - v_5 + 2v_8 - v_7 - v_9)$$

$$S_{\gamma}^{A_1} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^9 \gamma_i$$

$$S_{\alpha}^{A_1} = \frac{1}{3\sqrt{2}}(2\alpha_2 - \alpha_1 - \alpha_3 + 2\alpha_6 - \alpha_5 - \alpha_4 + 2\alpha_8 - \alpha_7 - \alpha_9)$$

$$S_{\beta}^{A_1} = \frac{1}{3\sqrt{2}}(2\beta_2 - \beta_1 - \beta_3 + 2\beta_6 - \beta_5 - \beta_4 + 2\beta_8 - \beta_7 - \beta_9)$$

$$S_s^{A_1} = s$$

$$S_t^{A_1} = t$$

$$S_{d_{\text{III}}}^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{6}}(c_1 + c_2 + c_3 - a_1 - a_2 - a_3)$$

Éléments des matrices $G_{ll'}^{A_1}$ et $F_{ll'}^{A_1}$.

$$(1) G_{rr'}^{A_1} = \frac{1}{3} \mu_M + \mu_X$$

$$G_{rv_{A_1}}^{A_1} = G_{rv}^{A_1} [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{rv_E}^{A_1} = 0$$

$$G_{rv'}^{A_1} = G_{rv'}^{A_1} [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{ra}^{A_1} = 0$$

$$* G_{r\beta}^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{3}} \rho \mu_M$$

$$G_{rs}^{A_1} = -\frac{\sqrt{3}}{3} \mu_M$$

$$G_{rt}^{A_1} = 0$$

$$G_{r_{III}}^{A_1} = -\frac{4}{3} \rho \mu_M$$

$$(2) G_{v_{A_1} v_{A_1}}^{A_1} = G_{vv}^{A_1} [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v_{A_1} v_E}^{A_1} = 0$$

$$G_{v_{A_1} v'}^{A_1} = G_{vv'}^{A_1} [M(CO)_3XY_3]$$

Les termes suivants $G_{v_{A_1} l'}^{A_1}$ sont nuls.

$$(3) G_{v_E v_E}^{A_1} = G_{vv}^{E} [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v_E v'}^{A_1} = 0$$

$$G_{v_E v_2}^{A_1} = G_{vv_2}^{E} [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v_E \beta}^{A_1} = G_{v\beta}^{E} [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v_E s}^{A_1} = G_{v_E t}^{A_1} = 0$$

$$* G_{v_E l_{III}}^{A_1} = \sqrt{3} \rho \sin \theta \mu_X$$

$$(4) G_{v_{\gamma}'}^{A_1} = G_{v_{\gamma}}^{A_1} [M(CO)_3XY_3]$$

Les termes suivants $G_{v_{\gamma} l'}^{A_1}$ sont nuls.

$$(5) G_{v_{\alpha} \alpha}^{A_1} = G_{v_{\alpha} \alpha}^{E} [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v_{\alpha} \beta}^{A_1} = G_{v_{\alpha} \beta}^{E} [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v_{\alpha} s}^{A_1} = G_{v_{\alpha} t}^{A_1} = 0$$

$$* G_{v_{\alpha} l_{III}}^{A_1} = \frac{3\rho\omega \sin^2 \theta}{\sqrt{1+3\cos^2 \theta}} \mu_X$$

$$(6) G_{\beta \beta}^{A_1} = 4\rho^2 \mu_M + \frac{3}{2} (\rho + \omega \cos \theta)^2 \mu_X + \omega^2 \mu_Y$$

$$G_{\beta s}^{A_1} = -2\rho \mu_M$$

$$G_{\beta t}^{A_1} = 0$$

$$* G_{\beta l_{III}}^{A_1} = -\sqrt{3} \rho \left[(\rho + \omega \cos \theta) \mu_X + \frac{8}{3} \rho \mu_M \right]$$

$$(7) G_{ss}^{A_1} = \mu_C + \mu_M$$

$$G_{st}^{A_1} = -\mu_C$$

$$G_{s l_{III}}^{A_1} = \frac{4\sqrt{3}}{3} \rho \mu_M$$

$$(8) G_{tt}^{A_1} = \mu_C + \mu_0$$

$$G_{t l_{III}}^{A_1} = 0$$

$$(9) G_{l_{III} l_{III}}^{A_1} = 2\rho^2 \left(\frac{8}{3} \mu_M + \mu_X \right)$$

$$F^{A_1} = F^1 + 2 F^2$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (3 F^1 + 2 F^2 + 4 F^3)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (F^3 - F^2)$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (3 F^1 + 2 F^2 + 4 F^3)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (F^3 - F^2)$$

$$F^{A_1} = \frac{2}{\sqrt{6}} (F^3 - F^2)$$

$$F^{A_1} = \sqrt{3} F$$

$$F^{A_1} = \sqrt{3} F$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (F_{rc}^1 + 2 F_{rc}^2 - F_{ra}^1 - 2 F_{ra}^2)$$

$$F^{A_1} = F^1 + 2 F^2 + \frac{2}{3} (F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6)$$

$$F^{A_1} = -\frac{\sqrt{2}}{3} (F^3 + F^4 - F^5 - F^6)$$

$$F^{A_1} = F^1 + 2 F^2 + \frac{2}{3} (F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6)$$

$$F^{A_1} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (F^3 - 2 F^4 - 4 F^5 + 5 F^6)$$

$$F^{A_1} = -\frac{\sqrt{2}}{3} (F^3 + F^4 - F^5 - F^6)$$

$$F^{A_1} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (F^3 - 2 F^4 - 4 F^5 + 5 F^6)$$

$$F^{A_1} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (F^3 - 2 F^4 - 4 F^5 + 5 F^6)$$

$$F^{A_1} = \sqrt{2} (F^1 - F^2)$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (F_{cv}^1 - F_{cv}^2 + F_{cv}^3 - F_{cv}^4 - F_{av}^1 + F_{av}^2 - 2 F_{av}^3 + F_{av}^4 + F_{av}^5)$$

$$F^{A_1} = F^1 + 2 F^2 + \frac{2}{3} (F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6)$$

$$F^{A_1} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (F^3 - 2 F^4 - 4 F^5 + 5 F^6)$$

$$F^{A_1} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (F^3 - 2 F^4 - 4 F^5 + 5 F^6)$$

$$F^{A_1} = \sqrt{2} (F^1 - F^2)$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (F_{c\alpha}^1 - F_{c\alpha}^2 + F_{c\alpha}^3 - F_{c\alpha}^4 - F_{a\alpha}^1 + F_{a\alpha}^2 - 2 F_{a\alpha}^3 + F_{a\alpha}^4 + F_{a\alpha}^5)$$

$$F^{A_1} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (F^3 - 2 F^4 - 4 F^5 + 5 F^6)$$

$$F^{A_1} = \sqrt{2} (F^1 - F^2)$$

$$F^{A_1} = \sqrt{2} (F^1 - F^2)$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (F_{c\beta}^1 - F_{c\beta}^2 + F_{c\beta}^3 - F_{c\beta}^4 - F_{a\beta}^1 + F_{a\beta}^2 - 2 F_{a\beta}^3 + F_{a\beta}^4 + F_{a\beta}^5)$$

$$F^{A_1} = F$$

$$F^{A_1} = F$$

$$F^{A_1} = \frac{3}{\sqrt{6}} (F_{rc} - F_{ra})$$

$$F^{A_1} = F$$

$$F^{A_1} = \frac{3}{\sqrt{6}} (F_{rc} - F_{ra})$$

$$F^{A_1} = \frac{1}{2} (F_a^1 + 2 F_a^2 + F_c^1 + 2 F_c^2 - 2 F_{ac}^1 - 4 F_{ac}^2)$$

Coordonnées symétriques.

II. — Symétrie A_2 .

$$S_{v_E}^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{6}} (v_1 - v_3 + v_5 - v_4 + v_7 - v_9)$$

$$S_{\alpha_A}^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\alpha_1 - \alpha_3 + \alpha_5 - \alpha_4 + \alpha_7 - \alpha_9)$$

$$S_{\beta_j}^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta_1 - \beta_3 + \beta_5 - \beta_4 + \beta_7 - \beta_9)$$

Éléments des matrices $G_{ll'}^{A_2}$ et $F_{ll'}^{A_2}$.

$$(1) G_{vv}^{A_2} = G_{vv}^E [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v\alpha}^{A_2} = G_{v\alpha}^E [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v\beta}^{A_2} = G_{v\beta}^E [M(CO)_3XY_3]$$

$$(2) G_{\alpha\alpha}^{A_2} = G_{\alpha\alpha}^E [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{\alpha\beta}^{A_2} = G_{\alpha\beta}^E [M(CO)_3XY_3]$$

$$(3) G_{\beta\beta}^{A_2} = \frac{1}{3} \rho^2 \mu_M + \frac{3}{2} (\rho + \omega \cos \theta)^2 \mu_X + \omega^2 \mu_Y$$

$$F_{ll'}^{A_2} = F^1 - F^2 - F^3 + 2F^4 - F^5$$

III. — Symétrie E.

Coordonnées symétriques.

$$S_r^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (2r_1 - r_2 - r_3)$$

$$S_{v_{A_1}}^E = \frac{1}{3\sqrt{2}} (2v_1 + 2v_2 + 2v_3 - v_4 - v_5 - v_6 - v_7 - v_8 - v_9)$$

$$S_{v_{1E}}^E = \frac{1}{6} (4v_2 - 2v_3 - 2v_1 - 2v_6 + v_5 + v_4 - 2v_8 + v_9 + v_7)$$

$$S_{v_{11E}}^E = \frac{1}{2} (v_6 - v_4 - v_7 + v_9)$$

$$S_{\gamma}^E = \frac{1}{3\sqrt{2}} (2\gamma_1 + 2\gamma_2 + 2\gamma_3 - \gamma_4 - \gamma_5 - \gamma_6 - \gamma_7 - \gamma_8 - \gamma_9)$$

$$S_{\alpha_{1E}}^E = \frac{1}{6} (4\alpha_2 - 2\alpha_3 - 2\alpha_1 - 2\alpha_6 + \alpha_5 + \alpha_4 - 2\alpha_8 + \alpha_9 + \alpha_7)$$

$$S_{\alpha_{11E}}^E = \frac{1}{2} (\alpha_5 - \alpha_4 - \alpha_7 + \alpha_9)$$

$$S_{\beta_{1E}}^E = \frac{1}{6} (4\beta_2 - 2\beta_3 - 2\beta_1 - 2\beta_6 + \beta_5 + \beta_4 - 2\beta_8 + \beta_9 + \beta_7)$$

$$S_{\beta_{11E}}^E = \frac{1}{2} (\beta_5 - \beta_4 - \beta_7 + \beta_9)$$

$$S_{\delta}^E = 8$$

$$S_a^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (2a_1 - a_2 - a_3)$$

$$S_c^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (2c_1 - c_2 - c_3)$$

Éléments des matrices $G_{ll'}^E$ et $F_{ll'}^E$.

$$(1) G_{rr}^E = \frac{4}{3} \mu_M + \mu_X$$

$$G_{rv_{A_1}}^E = G_{rv}^{A_1} [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{rv_{1E}}^E = 0$$

$$G_{rv_{11E}}^E = 0$$

$$G_{r\gamma}^E = G_{r\gamma}^{A_1} [M(CO)_3XY_3]$$

$$F^E = F^1 - F^2$$

$$F^E = \frac{1}{\sqrt{3}} (3F^1 - F^2 - 2F^3)$$

$$F^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (F^2 - F^3)$$

$$F^E = -\frac{\sqrt{6}}{2} (F^2 - F^3)$$

$$F^E = \frac{1}{\sqrt{3}} (3F^1 - F^2 - 2F^3)$$

$$\begin{aligned}
G_{r\alpha_{1E}}^E &= G_{r\alpha_{11E}}^E = 0 \\
* G_{r\beta_{1E}}^E &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \rho \mu_M \\
* G_{r\beta_{11E}}^E &= \sqrt{3} \rho \mu_M \\
G_{r\delta}^E &= \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma \mu_M \\
G_{ra}^E &= -\sqrt{2} \left(\frac{\rho}{3} + \sigma \right) \mu_M \\
G_{rc}^E &= \frac{4\sqrt{2}}{3} \rho \mu_M \\
(2) \quad G_{v_{A_1} v_{A_1}}^E &= G_{vv}^{A_1} [M(\text{CO})_3 X Y_3] \\
G_{v_{A_1} v_{1E}}^E &= 0 \\
G_{v_{A_1} v_{11E}}^E &= 0 \\
G_{v_{A_1} \gamma}^E &= G_{v\gamma}^{A_1} [M(\text{CO})_3 X Y_3] \\
\text{Les termes suivants } G_{v_{A_1} \nu}^E &\text{ sont nuls.} \\
(3) \quad G_{v_{1E} v_{1E}}^E &= G_{vv}^E [M(\text{CO})_3 X Y_3] \\
G_{v_{1E} v_{11E}}^E &= 0 \\
G_{v_{1E} \gamma}^E &= 0 \\
G_{v_{1E} \alpha_{1E}}^E &= G_{v\alpha}^E [M(\text{CO})_3 X Y_3] \\
G_{v_{1E} \alpha_{11E}}^E &= 0 \\
G_{v_{1E} \beta_{1E}}^E &= G_{v\beta}^E [M(\text{CO})_3 X Y_3] \\
G_{v_{1E} \beta_{11E}}^E &= 0 \\
G_{v_{1E} \delta}^E &= 0 \\
* G_{v_{1E} a}^E &= -\frac{\sqrt{6}}{2} \rho \sin \theta \mu_X \\
* G_{v_{1E} c}^E &= -\frac{\sqrt{6}}{4} \rho \sin \theta \mu_X \\
(4) \quad G_{v_{11E} v_{11E}}^E &= G_{vv}^E [M(\text{CO})_3 X Y_3] \\
G_{v_{11E} \gamma}^E &= 0 \\
G_{v_{11E} \alpha_{1E}}^E &= 0 \\
G_{v_{11E} \alpha_{11E}}^E &= G_{v\alpha}^E [M(\text{CO})_3 X Y_3] \\
G_{v_{11E} \beta_{1E}}^E &= 0 \\
G_{v_{11E} \beta_{11E}}^E &= G_{v\beta}^E [M(\text{CO})_3 X Y_3] \\
G_{v_{11E} \delta}^E &= 0 \\
G_{v_{11E} a}^E &= 0 \\
* G_{v_{11E} c}^E &= -\frac{3\sqrt{6}}{4} \rho \sin \theta \mu_X \\
(5) \quad G_{\gamma\gamma}^E &= G_{\gamma\gamma}^{A_1} [M(\text{CO})_3 X Y_3] \\
\text{Les termes suivants } G_{\gamma\gamma}^E &\text{ sont nuls.} \\
(6) \quad G_{\alpha_{1E} \alpha_{1E}}^E &= G_{\alpha\alpha}^E [M(\text{CO})_3 X Y_3]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F^E &= \frac{1}{\sqrt{6}} (F^2 - F^3) \\
F^E &= -\frac{\sqrt{6}}{2} (F^2 - F^3) \\
F^E &= \frac{2}{\sqrt{6}} (F^1 - F^2) \\
F^E &= -F^1 - F^2 \\
F^E &= F^1 - F^2 \\
F^E &= F^1 + 2 F^2 - \frac{1}{3} (F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6) \\
F^E &= \frac{1}{3\sqrt{2}} (F^3 + F^4 - F^5 - F^6) \\
F^E &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (F^3 + F^4 - F^5 - F^6) \\
F^E &= F^1 + 2 F^2 - \frac{1}{3} (F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6) \\
F^E &= F^1 - F^2 + \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + F^6) \\
F^E &= \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + 2 F^5 - F^6) \\
F^E &= \frac{1}{3\sqrt{2}} (F^3 + F^4 - F^5 - F^6) \\
F^E &= F^1 - F^2 - \frac{1}{6} (F^3 - 2 F^4 - 4 F^5 + 5 F^6) \\
F^E &= \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + 2 F^5 - F^6) \\
F^E &= \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + 2 F^5 - F^6) \\
F^E &= F^1 - F^2 - \frac{1}{6} (F^3 - 2 F^4 - 4 F^5 + 5 F^6) \\
F^E &= \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + 2 F^5 - F^6) \\
F^E &= \frac{1}{3} (2 F^1 - 2 F^2 - 2 F^3 + F^4 + F^5) \\
F^E &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2 F^1 - 2 F^2 - 2 F^3 + F^4 + F^5) \\
F^E &= \frac{1}{\sqrt{6}} (-F^1 + F^2 + 2 F^3 - 2 F^4) \\
F^E &= F^1 - F^2 + \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + F^6) \\
F^E &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (F^3 + F^4 - F^5 - F^6) \\
F^E &= \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + 2 F^5 - F^6) \\
F^E &= F^1 - F^2 + \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + F^6) \\
F^E &= \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + 2 F^5 - F^6) \\
F^E &= F^1 - F^2 + \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + F^6) \\
F^E &= F^5 - F^4 \\
F^E &= \frac{\sqrt{6}}{2} (F^5 - F^4) \\
F^E &= -\frac{\sqrt{6}}{2} (F^1 - F^2) \\
F^E &= F^1 + 2 F^2 - \frac{1}{3} (F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6) \\
F^E &= F^1 - F^2 - \frac{1}{6} (F^3 - 2 F^4 - 4 F^5 + 5 F^6)
\end{aligned}$$

$$G_{\alpha_{1E}\alpha_{11E}}^E = 0$$

$$G_{\alpha_{1E}\beta_{1E}}^E = G_{\alpha_2}^E [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{\alpha_{1E}\beta_{11E}}^E = 0$$

$$G_{\alpha_{1E}\delta}^E = 0$$

$$* G_{\alpha_{1E}a}^E = -\frac{3\sqrt{2}}{2} \rho \frac{\omega \sin^2 \theta}{\sqrt{1+3\cos^2 \theta}} \mu_X$$

$$G_{\alpha_{1E}c}^E = -\frac{3\sqrt{2}}{4} \rho \frac{\omega \sin^2 \theta}{\sqrt{1+3\cos^2 \theta}} \mu_X$$

$$(7) G_{\alpha_{11E}\alpha_{11E}}^E = G_{\alpha_2}^E [M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{\alpha_{11E}\beta_{1E}}^E = 0$$

$$G_{\alpha_{11E}\beta_{11E}}^E = G_{\alpha}^E [(MCO)_3XY_3]$$

$$G_{\alpha_{11E}\delta}^E = 0$$

$$G_{\alpha_{11E}a}^E = 0$$

$$G_{\alpha_{11E}c}^E = -\frac{9\sqrt{2}}{4} \rho \frac{\omega \sin^2 \theta}{\sqrt{1+3\cos^2 \theta}} \mu_X$$

$$(8) G_{\beta_{1E}\beta_{1E}}^E = \frac{\rho^2}{4} \mu_M + \frac{3}{4} (\rho + \omega \cos \theta)^2 \mu_X + \omega^2 \mu_Y$$

$$G_{\beta_{1E}\beta_{11E}}^E = -\frac{3}{4} \rho^2 \mu_M$$

$$* G_{\beta_{1E}\delta}^E = -\frac{1}{2} \rho \sigma \mu_M$$

$$* G_{\beta_{1E}a}^E = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\frac{1}{2} \rho (\rho + 3\sigma) \mu_M + 3\rho (\rho + \omega \cos \theta) \mu_X \right]$$

$$* G_{\beta_{1E}c}^E = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[-2\rho^2 \mu_M + \frac{3}{2} \rho (\rho + \omega \cos \theta) \mu_X \right]$$

$$(9) G_{\beta_{11E}\beta_{11E}}^E = \frac{9}{4} \rho^2 \mu_M + \frac{3}{2} (\rho + \omega \cos \theta)^2 \mu_X + \omega^2 \mu_Y$$

$$* G_{\beta_{11E}\delta}^E = \frac{3}{2} \rho \sigma \mu_M$$

$$* G_{\beta_{11E}a}^E = -\frac{\sqrt{6}}{4} (\rho + 3\sigma) \rho \mu_M$$

$$* G_{\beta_{11E}c}^E = \sqrt{6} \rho \left[\rho \mu_M + \frac{3}{4} \rho (\rho + \omega \cos \theta) \mu_X \right]$$

$$(10) G_{\delta\delta}^E = (\sigma + \tau)^2 \mu_G + \tau^2 \mu_0 + \sigma^2 \mu_M$$

$$G_{\delta a}^E = -\frac{\sqrt{6}}{2} \sigma \left[(\sigma + \tau) \mu_G + \left(\frac{\rho}{3} + \sigma \right) \mu_M \right]$$

$$G_{\delta c}^E = \frac{2\sqrt{6}}{3} \rho \sigma \mu_M$$

$$(11) G_{aa}^E = \frac{3}{2} \sigma^2 \mu_G + \frac{1}{6} (\rho + 3\sigma)^2 \mu_M + \rho^2 \mu_X$$

$$G_{ac}^E = -2\rho \left(\frac{\rho}{3} + \sigma \right) \mu_M + \frac{\rho^2}{2} \mu_X$$

$$(12) G_{cc}^E = \rho^2 \left(\frac{8}{3} \mu_M + \frac{5}{2} \mu_X \right)$$

$$F^E = \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + 2 F^5 - F^6)$$

$$F^E = F^1 - F^2 - \frac{1}{6} (F^3 - 2 F^4 - 4 F^5 + 5 F^6)$$

$$F^E = \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + 2 F^5 - F^6)$$

$$F^E = \frac{1}{3} (2 F^1 - 2 F^2 - 2 F^3 + F^4 + F^5)$$

$$F^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (2 F^1 - 2 F^2 - 2 F^3 + F^4 + F^5)$$

$$F^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (-F^1 + F^2 + 2 F^3 - 2 F^4)$$

$$F^E = F^1 - F^2 + \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + F^6)$$

$$F^E = \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + 2 F^5 - F^6)$$

$$F^E = F^1 - F^2 + \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + F^6)$$

$$F^E = F^5 - F^4$$

$$F^E = \frac{\sqrt{6}}{2} (F^5 - F^4)$$

$$F^E = -\frac{\sqrt{6}}{2} (F^1 - F^2)$$

$$F^E = F^1 - F^2 - \frac{1}{6} (F^3 - 2 F^4 - 4 F^5 + 5 F^6)$$

$$F^E = \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + 2 F^5 - F^6)$$

$$F^E = \frac{1}{3} (2 F^1 - 2 F^2 - 2 F^3 + F^4 + F^5)$$

$$F^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (2 F^1 - 2 F^2 - 2 F^3 + F^4 + F^5)$$

$$F^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (-F^1 + F^2 + 2 F^3 - 2 F^4)$$

$$F^E = F^1 - F^2 + \frac{1}{2} (F^3 - 2 F^4 + F^6)$$

$$F^E = F^5 - F^4$$

$$F^E = \frac{\sqrt{6}}{2} (F^5 - F^4)$$

$$F^E = -\frac{\sqrt{6}}{2} (F^1 - F^2)$$

$$F^E = F$$

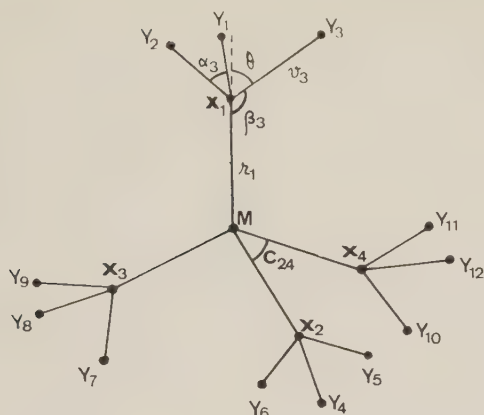
$$F^E = \frac{2}{\sqrt{6}} (F^1 - F^2)$$

$$F^E = \frac{2}{\sqrt{6}} (F^1 - F^2)$$

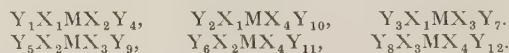
$$F^E = F^1 - F^2$$

$$F^E = F^1 - F^2$$

$$F^E = F^1 - F^2$$

Fig. 6. — Coordonnées internes de la molécule $M(XY_3)_4$.

Plans.



Coordonnées internes.

 $r, v, \alpha, \beta, \gamma$: voir $M(CO)_3XY_3$ c : déformation $X-M-X$

TABLEAU V

Coordonnées symétriques et éléments G et F symétriques de $M(XY_3)_4$.

Notations supplémentaires pour les matrices F.

	c_{12}	c_{13}	c_{14}	c_{23}	c_{24}	c_{34}
c_{12}	F^1	F^2	F^2	F^2	F^2	F^3
v_1	F^1	F^2	F^2	F^3	F^3	F^4
r_1	F^1	F^1	F^1	F^2	F^2	F^2

	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6	v_7	v_8	v_9	v_{10}	v_{11}	v_{12}
r_1	F^1	F^1	F^1	F^2	F^3	F^3	F^2	F^3	F^3	F^2	F^3	F^3

I. — Symétrie A_1

Coordonnées symétriques.

$$S_r^{A_1} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 r_i$$

$$S_v^{A_1} = \frac{1}{2\sqrt{3}} \sum_{i=1}^{12} v_i$$

$$S_\gamma^{A_1} = \frac{1}{2\sqrt{3}} \sum_{i=1}^{12} \gamma_i$$

Éléments de matrices $G_{ii}^{A_1}$ et $F_{ii}^{A_1}$.

- (1) $G_{rr}^{A_1} = \mu_X$
 $G_{rv}^{A_1} = G_{rv}^{A_1}[M(CO)_3XY_3]$
 $G_{r\gamma}^{A_1} = G_{r\gamma}^{A_1}[M(CO)_3XY_3]$
- (2) $G_{vv}^{A_1} = G_{vv}^{A_1}[M(CO)_3XY_3]$
 $G_{v\gamma}^{A_1} = G_{v\gamma}^{A_1}[M(CO)_3XY_3]$
- (3) $G_{\gamma\gamma}^{A_1} = G_{\gamma\gamma}^{A_1}[M(CO)_3XY_3]$

$$\begin{array}{l} F^{A_1} = F^1 + 3 F^2 \\ F^{A_1} = \sqrt{3}(F^1 + F^2 + 2 F^3) \\ F^{A_1} = \sqrt{3}(F^1 + F^2 + 2 F^3) \\ F_v^{A_1} = F_v^1 + 2 F_v^2 + F_v^3 + 4 F_v^4 + 2 F_v^5 + 2 F_v^6 \\ F^{A_1} = F^1 + 2 F^2 + F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6 \\ F^{A_1} = F^1 + 2 F^2 + F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6 \end{array}$$

II. — Symétrie E.

Coordonnées symétriques.

$$S_v^E = \frac{1}{2\sqrt{6}} (2v_1 - v_2 - v_3 + 2v_4 - v_5 - v_6 + 2v_8 - v_7 - v_9 + 2v_{12} - v_{10} - v_{11})$$

$$S_\alpha^E = \frac{1}{2\sqrt{6}} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + 2\alpha_4 - \alpha_5 - \alpha_6 + 2\alpha_8 - \alpha_7 - \alpha_9 + 2\alpha_{12} - \alpha_{10} - \alpha_{11})$$

$$S_{\beta}^E = \frac{1}{2\sqrt{6}} (2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3 + 2\beta_4 - \beta_5 - \beta_6 + 2\beta_8 - \beta_7 - \beta_9 + 2\beta_{12} - \beta_{10} - \beta_{11})$$

$$S_c^E = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2c_{12} - c_{13} - c_{14} - c_{23} - c_{24} + 2c_{34})$$

Éléments des matrices G_{li}^E , et F_{li}^E .

(1) $G_{vv}^E = G_{vv}^E[M(\text{CO})_3XY_3]$ $G_{v\alpha}^E = G_{v\alpha}^E[M(\text{CO})_3XY_3]$ $G_{v\beta}^E = G_{v\beta}^E[M(\text{CO})_3XY_3]$ $* G_{vc}^E = -\frac{3}{2} \rho \sin \theta \mu_X$ (2) $G_{\alpha\alpha}^E = G_{\alpha\alpha}^E[M(\text{CO})_3XY_3]$ $G_{\alpha\beta}^E = G_{\alpha\beta}^E[M(\text{CO})_3XY_3]$ $* G_{\alpha c}^E = -\frac{3\sqrt{6}}{2} \rho \frac{\omega \sin^2 \theta}{\sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta}} \mu_X$ (3) $G_{\beta\beta}^E = \frac{3}{2} (\rho + \omega \cos \theta)^2 \mu_X + \omega^2 \mu_Y$ $* G_{\beta c}^E = \sqrt{2} \rho \left[\frac{3}{2} (\rho + \omega \cos \theta) \mu_X + \frac{8}{3} \rho \mu_M \right]$ (4) $G_{cc}^E = 3\rho^2 \mu_C$	$F_v^E = F_v^1 - F_v^2 + F_v^3 - 2 F_v^4 + 2 F_v^5 - F_v^6$ $F^E = F^1 - F^2 + F^3 - 2 F^4 + 2 F^5 - F^6$ $F^E = F^1 - F^2 + F^3 - 2 F^4 + 2 F^5 - F^6$ $F^E = \sqrt{2} (F^1 - F^2 - F^3 + F^4)$ $F^E = F^1 - F^2 + F^3 - 2 F^4 + 2 F^5 - F^6$ $F^E = F^1 - F^2 + F^3 - 2 F^4 + 2 F^5 - F^6$ $F^E = \sqrt{2} (F^1 - F^2 - F^3 + F^4)$ $F^E = F^1 - F^2 + F^3 - 2 F^4 + 2 F^5 - F^6$ $F^E = \sqrt{2} (F^1 - F^2 - F^3 + F^4)$ $F^E = F^1 - 2 F^2 + F^3$
--	---

III. — Symétrie F_1 .

Coordonnées symétriques.

$$S_v^{F_1} = \frac{1}{4} (2t_1 - t_2 - t_3 - 2t_4 + t_5 + t_6 + t_7 - t_9 + t_{10} - t_{11})$$

$$S_\alpha^{F_1} = \frac{1}{4} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 - 2\alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 + \alpha_7 - \alpha_9 + \alpha_{10} - \alpha_{11})$$

$$S_\beta^{F_1} = \frac{1}{4} (2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3 - 2\beta_4 + \beta_5 + \beta_6 + \beta_7 - \beta_9 + \beta_{10} - \beta_{11})$$

Éléments des matrices $G_{li}^{F_1}$ et $F_{li}^{F_1}$.

(1) $G_{vv}^{F_1} = G_{vv}^{F_1}[M(\text{CO})_3XY_3]$ $G_{v\alpha}^{F_1} = G_{v\alpha}^{F_1}[M(\text{CO})_3XY_3]$ $G_{v\beta}^{F_1} = G_{v\beta}^{F_1}[M(\text{CO})_3XY_3]$ (2) $G_{\alpha\alpha}^{F_1} = G_{\alpha\alpha}^{F_1}[M(\text{CO})_3XY_3]$ $G_{\alpha\beta}^{F_1} = G_{\alpha\beta}^{F_1}[M(\text{CO})_3XY_3]$ (3) $G_{\beta\beta}^{F_1} = \frac{2}{3} \rho^2 \mu_M + \frac{3}{2} (\rho + \omega \cos \theta)^2 \mu_X + \omega^2 \mu_Y$	$F_{li}^{F_1} = F^1 - F^2 - F^3 + 2 F^4 - F^6$
--	--

IV. — Symétrie F_2 .

Coordonnées symétriques.

$$S_r^{F_2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (3 r_1 - r_2 - r_3 - r_4)$$

$$S_{v_{A_1}}^{F_2} = \frac{1}{6} (3v_1 + 3v_2 + 3v_3 - v_4 - v_5 - v_6 - v_7 - v_8 - v_9 - v_{10} - v_{11} - v_{12})$$

$$S_{v_E}^{F_2} = \frac{1}{3\sqrt{2}} (2v_4 - v_5 - v_6 + 2v_7 - v_8 - v_9 + 2v_{10} - v_{11} - v_{12})$$

$$S_\gamma^{F_2} = \frac{1}{6} (3\gamma_1 + 3\gamma_2 + 3\gamma_3 - \gamma_4 - \gamma_5 - \gamma_6 - \gamma_7 - \gamma_8 - \gamma_9 - \gamma_{10} - \gamma_{11} - \gamma_{12})$$

$$S_\alpha^{F_2} = \frac{1}{3\sqrt{2}} (2\alpha_4 - \alpha_5 - \alpha_6 + 2\alpha_7 - \alpha_8 - \alpha_9 + 2\alpha_{10} - \alpha_{11} - \alpha_{12})$$

$$S_\beta^{F_2} = \frac{1}{3\sqrt{2}} (2\beta_4 - \beta_5 - \beta_6 + 2\beta_7 - \beta_8 - \beta_9 + 2\beta_{10} - \beta_{11} - \beta_{12})$$

$$S_c^{F_2} = \frac{1}{\sqrt{6}} (c_{12} + c_{13} + c_{14} - c_{23} - c_{24} - c_{34})$$

Éléments des matrices $G_{li}^{F_2}$ et $F_{li}^{F_2}$.

(1) $G_{rr}^{F_2} = \frac{4}{3} \mu_M + \mu_X$ $G_{rv_{A_1}}^{F_2} = G_{rv_{A_1}}^{F_2}[M(\text{CO})_3XY_3]$	$F^{F_2} = F^1 - F^2$ $F^{F_2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (3 F^1 - F^2 - 2 F^3)$
--	---

$$G_{rr}^{F_2} = 0$$

$$G_{r\gamma}^{F_2} = G_{r\gamma}^{F_2}[M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{r\alpha}^{F_2} = 0$$

$$* G_{rr}^{F_2} = -\frac{4\sqrt{3}}{3} \rho \mu_M$$

$$G_{rc}^{F_2} = -\frac{8}{3} \rho \mu_M$$

$$(2) G_{v_{A_1} v_{A_1}}^{F_2} = G_{vv}^{A_1}[M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v_{A_1} \gamma}^{F_2} = G_{v\gamma}^{A_1}[M(CO)_3XY_3]$$

Les termes suivants $G_{v_{A_1} l}^{F_2}$ sont nuls.

$$(3) G_{v_E v_E}^{F_2} = G_{vv}^E[M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v_E l}^{F_2} = 0$$

$$G_{v_E \alpha}^{F_2} = G_{v\alpha}^E[M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v_E \beta}^{F_2} = G_{v\beta}^E[M(CO)_3XY_3]$$

$$* G_{v_E c}^{F_2} = -\sqrt{3} \rho \sin \theta \mu_X$$

$$(4) G_{v_{\gamma} v_{\gamma}}^{F_2} = G_{v\gamma}^{A_1}[M(CO)_3XY_3]$$

Les termes suivants $G_{v_{\gamma} l}^{F_2}$ sont nuls.

$$(5) G_{v_{\alpha} v_{\alpha}}^{F_2} = G_{v\alpha}^E[M(CO)_3XY_3]$$

$$G_{v_{\alpha} \beta}^{F_2} = G_{v\alpha\beta}^E[M(CO)_3XY_3]$$

$$* G_{v_{\alpha} c}^{F_2} = -3\rho \frac{\omega \sin^2 \theta}{\sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta}} \mu_X$$

$$(6) G_{v_{\beta} v_{\beta}}^{F_2} = G_{v\beta}^{A_1}[M(CO)(XY_3)_3]$$

$$* G_{v_{\beta} c}^{F_2} = \sqrt{3} \rho \left[(\rho + \omega \cos \theta) \mu_X + \frac{8}{3} \rho \mu_M \right]$$

$$(7) G_{cc}^{F_2} = 2\rho^2 \left(\frac{8}{3} \mu_M + \mu_X \right)$$

$$F^{F_2} = \frac{4}{\sqrt{6}} (F^2 - F^3)$$

$$F^{F_2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (3 F^1 - F^2 - 2 F^3)$$

$$F^{F_2} = \frac{4}{\sqrt{6}} (F^2 - F^3)$$

$$F^{F_2} = \frac{4}{\sqrt{6}} (F^3 - F^3)$$

$$F^{F_2} = \sqrt{2} (F^1 - F^2)$$

$$F^{F_2} = F^1 + 2F^2 - \frac{1}{3} (F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6)$$

$$F^{F_2} = F^1 + 2 F^2 - \frac{1}{3} (F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6)$$

$$F^{F_2} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (F^3 - 2 F^4 + 5 F^6 - 4 F^5)$$

$$F^{F_2} = \frac{2\sqrt{2}}{3} (F^3 + F^4 - F^5 - F^6)$$

$$F^{F_2} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (F^3 - 2 F^4 + 5 F^6 - 4 F^5)$$

$$F^{F_2} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (F^3 - 2 F^4 + 5 F^6 - 4 F^5)$$

$$F^{F_2} = \frac{2}{\sqrt{3}} (F^1 - F^2 + F^3 - F^4)$$

$$F^{F_2} = F^1 + 2 F^2 - \frac{1}{3} (F^3 + 4 F^4 + 2 F^5 + 2 F^6)$$

$$F^{F_2} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (F^3 - 2 F^4 + 5 F^6 - 4 F^5)$$

$$F^{F_2} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (F^3 - 2 F^4 + 5 F^6 - 4 F^5)$$

$$F^{F_2} = \frac{2}{\sqrt{3}} (F^1 - F^2 + F^3 - F^4)$$

$$F^{F_2} = F^1 - F^2 + \frac{1}{3} (F^3 - 2 F^4 + 5 F^6 - 4 F^5)$$

$$F^{F_2} = \frac{2}{\sqrt{3}} (F^1 - F^2 + F^3 - F^4)$$

$$F^{F_2} = F^1 - F^2$$

Conclusion. Variation des fréquences d'extension $X-Y$ et de déformation $Y-X-Y$ par coordination du ligand.

Les résultats précédents s'appliquent à toutes les molécules $M(AB)_{4-n}(XY_3)_n$ dans lesquelles les angles $A-M-A$, $A-M-X$ et $X-M-X$ sont égaux à $109^\circ 28'$, les angles $M-A-B$ à 180° , enfin les angles $Y-X-Y$ ont la valeur variable α .

Quand les molécules $M(AB)_{4-n}(XY_3)_n$ sont des complexes dérivés par exemple du nickel carbonyle, le groupe XY_3 représente un ligand du type PA_3 ($A = R, OR, F$).

Les fréquences des vibrations du ligand libre peuvent être mesurées; que deviennent-elles lorsque le ligand se coordine à l'accepteur $M(CO)_{4-n}$, à supposer que les constantes de force F_{X-Y} et F_{Y-X-Y} ne changent pas de valeur dans la coordination? Cette dernière condition est remplie dans les exemples présentés ci-après (5).

1) En ce qui concerne la vibration d'extension $X-Y$ (v), l'examen des matrices GF pour PA_3 libre et le complexe $Ni(CO)_3PA_3$ montre que le terme diagonal $(GF)_{vv}$, duquel dépend essentiellement la fréquence correspondante ν_v est la même pour les deux molécules. On doit donc s'attendre à ce que la fréquence ν_v (ν_{X-Y}) ne subisse pas de modification essentielle. Le léger relèvement observé (5) de 20 à 30 cm^{-1} pour les fréquences variant de 700 à 900 cm^{-1} , est dû aux termes de couplage, G_{rr} , F_{rr} et $G_{vr}F_{rr}$. Il y a un relèvement de la fréquence ν_v parce que ν_r est en fait toujours inférieur à ν_v .

2) Il n'en est pas de même avec les vibrations A_1 de déformation γ . On observe d'abord que la fréquence E de cette vibration dans le complexe n'est pas modifiée par rapport à ce qu'elle est dans le ligand libre: le calcul montre aussi que la constante de force $F_{\alpha}^E(F_{Y-X-Y})$ n'a pas varié.

Pour la vibration A_1 , il n'est plus permis d'utiliser α comme coordonnée interne du complexe; on

doit considérer $F_{\gamma\gamma}^{A_1}$, combinaison linéaire de $F_{\alpha\alpha}^{A_1}$ (F_{Y-X-Y}) et de $F_{\beta\beta}^{A_1}$ (F_{M-X-Y}) qui dans le cas où

$$\alpha = \beta = 109^\circ 28' \quad \text{s'écrit} \quad F_{\gamma\gamma}^{A_1} = \frac{1}{2} (F_{\alpha\alpha}^{A_1} + F_{\beta\beta}^{A_1}).$$

Le terme $G_{\gamma\gamma}^{A_1}$ correspondant est égal à deux fois le terme $G_{\alpha\alpha}^{A_1}$ utilisé avec le ligand libre.

Considérant à nouveau que la fréquence ν_γ est déterminée essentiellement par le terme diagonal $(GF)_{\gamma\gamma}$ on obtient en première approximation

$$\frac{\nu_\gamma^2(\text{complexe})}{\nu_\alpha^2(\text{ligand})} = \frac{F_{\alpha\alpha}^{A_1}(\text{complexe})}{F_{\alpha\alpha}^{A_1}(\text{ligand})} + \frac{F_{\beta\beta}^{A_1}(\text{complexe})}{F_{\alpha\alpha}^{A_1}(\text{ligand})}.$$

On attend donc une élévation relative de ν_γ par rapport à ν_α d'autant plus grande que $F_{\beta\beta}^{A_1}$ (complexe), toujours inférieur à $F_{\alpha\alpha}^{A_1}$ (ligand), se rapproche le plus de cette dernière valeur.

Le rapport des fréquences $\frac{\nu_\gamma(\text{complexe})}{\nu_\alpha(\text{ligand})}$ peut donc prendre les valeurs comprises entre 1 et $\sqrt{2}$. Ce résultat doit pouvoir s'appliquer à tous les complexes, dans la mesure où la constante de force considérée ne varie pas entre le ligand libre et le ligand coordonné et où l'angle vaut $109^\circ 28'$. Des rapports s'élevant jusqu'à 1,18 ont été observés avec $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PMe}_3$.

Dans les dérivés du nickel carbonyle étudiés ici ⁽⁵⁾, le premier terme de l'équation est peu différent de l'unité et $F_{\beta\beta}^{A_1}$ (complexe) est toujours nettement inférieur à $F_{\alpha\alpha}^{A_1}$ (ligand) et peu variable de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ à $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$.

L'élévation de la fréquence est d'autant plus

grande que $F_{\alpha\alpha}^{A_1}$ (ligand) est petit, ce qui se produit avec des ligands dont l'atome A est peu électronégatif (CH_3): $\Delta\nu = 43 \text{ cm}^{-1}$ pour une fréquence de 305 cm^{-1} , tandis que pour le ligand PF_3 l'augmentation n'est que de 23 cm^{-1} pour une fréquence de 530 cm^{-1} . Ce comportement différent des deux ligands est discuté dans la partie III.

En résumé, la couplage mécanique qui s'exerce entre les liaisons X—Y du ligand et la liaison M—X relève la fréquence ν_{X-Y} . La vibration A_1 de déformation intéresse non seulement l'angle α mais aussi l'angle β (si α croît, β diminue), ce qui entraîne généralement un relèvement important de cette fréquence de déformation.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. B. WILSON, J. C. DECIUS et P. C. CROSS. — *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill Book Co, Inc., New York 1955.
- (2) K. SHIMIZU et M. MURATA. — *Bull. chem. Soc. Japan*, 1957, p. 487; 1959, p. 46; — *Journal of Mol. Spect.*, 1960, p. 44; 1960, p. 201; 1960, p. 214.
- (3) A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE. — *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 3186.
- (4) P. BARCHEWITZ. — *Spectroscopie infrarouge*, tome II, Paris 1967.
- (5) A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE. — *J. Chim. phys.*, 1970, **67**, 107.
- (6) G. R. VAN HECKE et W. D. HORROCKS JR. — *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1960.
- (7) M. BIGORGNE. — *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 1986.
- (8) L. A. WOODWARD et J. R. HALL. — *Spectrochim. Acta*, 1960, **16**, 654.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*. — Dépôt légal 1^{er} trimestre 1970. — N° 2392

IMPRIMERIE DURAND 28-LUISANT.

Imprimé en France

N° 13. — ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE
ET DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE FORCE
DES COMPLEXES $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$ ($\text{A} = \text{F}, \text{OCH}_3, \text{CH}_3$).

II. — Fréquences des vibrations fondamentales,

par Andrée LOUTELLIER et Michaël BIGORNE.

(Laboratoire de Chimie Minérale, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,

11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5^e.)

(Manuscrit reçu le 10.6.69.)

SOMMAIRE

Les fréquences de vibration des complexes étudiés sont déterminées par spectrographie RAMAN et infrarouge. L'ensemble des attributions de ces fréquences est présenté; une attention particulière a été portée aux vibreurs $\text{Ni} - \text{P}$.

SUMMARY

The vibration frequencies of the complexes studied are determined by RAMAN and IR spectroscopy and their assignments are given. The $\text{Ni} - \text{P}$ vibrators have been particularly studied.

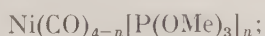
Introduction.

L'étude spectrographique entreprise sur les complexes $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$ ($\text{A} = \text{F}$, $n = 1, 2, 3, 4$; $\text{A} = \text{OCH}_3$, $n = 1, 2, 3, 4$; $\text{A} = \text{CH}_3$, $n = 1, 2, 3$) doit permettre de déterminer les fréquences de toutes les liaisons de ces complexes; dans les différents cas nous nous intéressons aux vibrations des molécules simplifiées $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$. Les vibrations d'extension $\text{C} - \text{O}$ ($2\,000\text{ cm}^{-1}$) et $\text{Ni} - \text{C}$ (de 400 à 500 cm^{-1}) ont été observées (2). La région des moyennes fréquences de 300 à 600 cm^{-1} , domaine des vibrations d'extension $\text{Ni} - \text{C}$, de déformation $\text{Ni} - \text{C} - \text{O}$ et éventuellement de déformation propre au ligand PA_3 a été exploitée grâce à l'examen (5) des molécules isotopiques $\text{Ni}(\text{C}^{18}\text{O})_{4-n}\text{L}_n$. Précédemment (4), nous avons donné les résultats concernant la série des dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PF}_3)_n$.

Les résultats présentés ici comprennent :

1) des modifications et des compléments sur les vibrations $\text{P} - \text{A}$ et $\text{A} - \text{P} - \text{A}$ des substitués $-\text{PF}_3$ et $-\text{PMe}_3$;

2) l'étude des spectres des dérivés



3) l'étude de la région des basses fréquences et en particulier les vibrations $\text{Ni} - \text{P}$.

Le nombre et le mode de symétrie de toutes les

vibrations des molécules $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$, PA_3 possédant la symétrie C_{3v} , sont rappelés dans le tableau I de la référence (14).

I. — Dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PF}_3)_n$.

Les fréquences des différentes vibrations d'extension $\text{P} - \text{F}$ sont déterminées pour les molécules $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ et $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, la polarisation des bandes RAMAN montre que les fréquences supérieures sont celles des vibrations provenant de la vibration localement symétrique (A_1) de PF_3 . Les expressions littérales des constantes de force symétriques (14) des liaisons $\text{P} - \text{A}$ (coordonnée interne v) dans les différents complexes étudiés indiquent qu'il en est probablement de même dans les di- et tri-substitués.

En effet, pour les vibrations dérivant de la vibration symétrique A_1 de PF_3 le terme principal de la constante de force symétrique des liaisons $\text{P} - \text{F}$ est $F_v^1 + 2 F_v^2$, et pour les vibrations dérivant de la vibration E de PF_3 , il est $F_v^1 - F_v^2$.

Dans le cas des di- et tri-substitués les nombreuses bandes observées sont difficiles à attribuer.

Pour la molécule $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_2$, six vibrations $\text{P} - \text{F}$ sont attendues. On sait du spectre RAMAN que la bande polarisée située à 930 cm^{-1} est de symétrie A_1 et doit provenir de la vibration localement symétrique de PF_3 . La bande située à 905 cm^{-1} est attribuée à l'autre vibration dérivant de la symétrie A_1 de PF_3 soit $\text{B}_2(\text{A}_1)$. La bande située à 846 cm^{-1} dépolarisée en RAMAN et de forte intensité en infrarouge est attribuée à la vibration $\text{B}_1(\text{E})$. Les deux autres bandes (880 et 873 cm^{-1}) correspondent aux vibrations $\text{A}_1(\text{E})$ et $\text{B}_2(\text{E})$.

La molécule $\text{NiCO}(\text{PF}_3)_3$ possède six vibrations d'extension $\text{P} - \text{F}$ dont cinq sont actives en RAMAN et en infrarouge, nous en observons quatre. Les fréquences supérieures sont celles des vibrations $\text{A}_1(\text{A}_1)$ et $\text{E}(\text{A}_1)$, respectivement 921 cm^{-1} et 895 cm^{-1} . Le tableau de corrélation des groupes de symétrie C_d et C_{3v} indique que la vibration $\text{A}_1(\text{E})$ et une des deux vibrations $\text{E}(\text{E})$ de $\text{NiCO}(\text{PF}_3)_3$ dérivent de la vibration $\text{F}_2(\text{E})$ de $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. Ainsi

la bande située à 856 cm^{-1} est attribuée aux vibrations A_1 (E) et E (E) et la bande située à 873 cm^{-1} à l'autre vibration E (E).

Dans les complexes, les fréquences de déformation F — P — F sont supérieures à celles de PF_3 , comme attendu de la discussion précédente (¹⁴); les fréquences supérieures sont, comme dans PF_3 , relatives aux déformations symétriques.

II. — Dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n$.

Les fréquences (¹¹) d'extension P — C de PMe_3 sont 653 cm^{-1} pour la vibration symétrique (A_1) et 708 cm^{-1} pour la vibration dégénérée (E). Pour la molécule $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ les deux vibrations d'extension P — C de symétrie A_1 et E possèdent respectivement les fréquences 678 et 737 cm^{-1} , d'après la polarisation des bandes RAMAN.

Pour la molécule $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$, dans la région des vibrations d'extension P — C nous observons seulement deux bandes, l'une polarisée en RAMAN correspond à la vibration d'extension P — C localement symétrique. Les deux groupes PMe_3 vibrent indépendamment; les différentes vibrations A_1 (A_1) et B_2 (A_1) provenant de la vibration localement symétrique ont la même fréquence 672 cm^{-1} , il en est de même pour les vibrations A_1 (E), A_2 (E), B_1 (E) et B_2 (E) dont la fréquence est 723 cm^{-1} . La fréquence de la vibration de déformation symétrique C — P — C des dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n$ ($n = 1, 2$) est supérieure à celle de PMe_3 , l'augmentation importante de 305 à 350 cm^{-1} est généralement observée dans les différents dérivés carbonyle de la triméthylphosphine (^{11, 12, 13}).

Dans les complexes de la triméthylphosphine, cette bande est souvent attribuée à la vibration symétrique métal-phosphore (^{15, 16}). Cette augmentation de la fréquence de la vibration C — P — C symétrique est attendue et a été discutée dans la conclusion de l'article précédent (¹⁴).

III. — Dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[\text{P}(\text{OMe})_3]_n$.

Les quatre substitués ont été isolés et leurs vibrations Ni — C et C — O ont été étudiées (^{2, 3, 7}). L'étude spectrographique de toutes les vibrations est intéressante et les substitués $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[\text{P}(\text{OMe})_3]_n$ fournissent, avec les dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PF}_3)_n$, deux séries complètes de substitués du nickel carbonyle.

D'une manière générale le nombre de bandes observées, relatives au squelette $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}$ est compatible avec la symétrie moléculaire dérivant de la structure tétraédrique de $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Les attributions des vibrations des groupes PA_3 sont, par contre, difficiles. En effet la structure et la symétrie du triméthylphosphite ne sont pas connues. Le spectre RAMAN (¹) de $\text{P}(\text{OMe})_3$ est difficile à interpréter: dans la région des vibrations d'extension P — O de 700 à 800 cm^{-1} , trois bandes sont observées,

celle de fréquence supérieure étant polarisée. Les groupes de symétrie auxquels appartient probablement cette molécule sont C_{3v} , C_3 ou C_s . Le nombre et le mode de symétrie des vibrations d'extension P — O correspondants sont indiqués dans le tableau I: dans tous les cas une seule bande dépolarisée est attendue.

TABLEAU I

Nombre et modes de symétrie des vibrations d'extension P — O de $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$.

	C_{3v}	C_3	C_s
Vibrations symétriques . . .	A_1	A	$2 A'$
Vibrations antisymétriques.	E	E	A''

De même l'attribution des bandes de déformation O — P — O n'est pas claire, la bande située à 370 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation symétrique O — P — O en raison de sa polarisation en RAMAN, et la vibration de déformation symétrique P — O — C possède la fréquence 530 cm^{-1} , une attribution inverse était donnée précédemment par BAUDLER (⁸). Nous retenons l'attribution de NYQUIST en accord avec celle donnée par MORTIMER (⁹) pour le triméthylphosphate.

La vibration antisymétrique O — P — O mal définie est supposée (¹) correspondre à la bande située à 280 cm^{-1} , la fréquence 225 cm^{-1} peut être celle du mouvement de torsion O — CH_3 . Les différentes hypothèses de NYQUIST (¹) sont possibles, en particulier, il peut y avoir levée de dégénérescence de la vibration E d'extension P — O, la symétrie de la molécule étant C_3 ou C_{3v} .

Dans cette étude nous considérons les vibrations relatives au squelette PO_3 de symétrie C_{3v} ; les fréquences de vibration retenues sont rappelées dans le tableau II.

TABLEAU II

Fréquences (¹) de vibration du groupe PO_3 de $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$.

RAMAN (liquide)	IR (solution)	Attributions
773 p	769	P — O A_1
750 d	751	P — O E
732 d	728	
375 p	370	O — P — O A_1
280 d	287	O — P — O E

Les spectres RAMAN des quatre dérivés $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[\text{P}(\text{OMe})_3]_n$ ont été obtenus; ceux des trois premiers substitués ($n = 1, 2, 3$) ont été observés sur les liquides et celui du tétrasubstitué ($n = 4$) sur les solutions dans plusieurs solvants (cyclohexane, hexane). D'une manière générale les bandes sont plus larges que celles des dérivés — PF_3 ou

—PMe₃, et souvent la polarisation est difficile à déterminer. Les spectres infrarouge sont examinés sur les solutions des complexes dans le *n*-hexadécane pour les régions 2 000 cm⁻¹ et 500-400 cm⁻¹ et dans le méthylcyclohexane pour la région 800-600 cm⁻¹. Les résultats sont donnés dans les tableaux (III-VI); les attributions sont facilitées par l'étude des dérivés —PF₃ et —PMe₃, le ligand P(OMe)₃ étant intermédiaire entre PF₃ et PMe₃.

TABLEAU III

Spectres Raman et infrarouge de Ni(CO)₃P(OMe)₃.

RAMAN (liquide)	IR (solution)	Attributions
2 080 F p	2 081,5 F	C—O A ₁
2 006 TF d	2 014,5 } TF	C—O E
	2 005,5 } F	P—O A ₁
780 m d }	782,5 F	P—O E
753 F d }	754,5 F	P—O—C A ₁
530 m p	530 m	Ni—C—O E
480 m d	473 m	Ni—C A ₁
455 m d	453 m	O—P—O A ₁
420 F p		Ni—C—O E
410 f	410 f	Ni—C A ₁
374 m d	377 m	O—P—O A ₁
262 f		Ni—C—O E
242 F p	242 tf	O—P—O E
213 f p		Ni—P A ₁
147 F d		(torsion—O—CH ₃)
71 TF d		Ni—P—O E
		C—Ni—C
		P—Ni—C

(TF: très fort; F: fort; m: moyen; f: faible; l: large; p: polarisé; d: dépolarisé).

TABLEAU IV

Spectres Raman et infrarouge de Ni(CO)₂[P(OMe)₃]₂.

RAMAN (liquide)	IR (solution)	Attributions
2 025 TF p	2 027,5 F	C—O A ₁
1 965 TF d	1 972 TF	C—O B ₁
775 l p	784 F	P—O A ₁ (A ₁)
	768 F	P—O B ₂ (A ₁)
754 m p	754 F	P—O A ₁ (E)
733 m d	732 F	P—O B ₁ (E) ou B ₂
725 m d		P—O B ₂ (E) ou B ₁
531 F p	526 F	P—O—C A ₁
495 m d	489 F	Ni—C B ₁
	462 m	Ni—C—O B ₂
458 F p	455 m	Ni—C A ₁
416 f d		Ni—C—O A ₂
390 f d	388 m	O—P—O A ₁
362 f d	365 f	Ni—C—O B ₁
307 f p	307 f	O—P—O E
242 F p	243 tf	Ni—P A ₁
201 l p		Ni—P—O A ₁
158 l d		Ni—P—O
69 TF d		C—Ni—P
		C—Ni—C

A) Ni(CO)₃P(OMe)₃.

En infrarouge nous observons trois bandes de vibration d'extension P—O, la bande située à 793 cm⁻¹ est attribuée à la vibration symétrique et la bande située à 410 cm⁻¹ à la vibration symétrique O—P—O. Les augmentations de ces fréquences par rapport au ligand libre sont semblables à celles observées avec les ligands PF₃ et PMe₃. La fréquence de la vibration d'extension Ni—P est 242 cm⁻¹, la bande correspondante est polarisée en RAMAN; celle du balancement Ni—P—O est 147 cm⁻¹.

B) Ni(CO)₂[P(OMe)₃]₂ et Ni(CO)[P(OMe)₃]₃.

De nombreuses bandes apparaissant dans la région des vibrations P—O, nous proposons les attributions données dans les tableaux IV et V; la fréquence supérieure est celle de la vibration symétrique A₁ (A₁).

TABLEAU V

Spectres Raman et infrarouge de NiCO[P(OMe)₃]₃.

RAMAN (liquide)	IR (solution)	Attributions
1 957 TF p	1 964 F	C—O A ₁
796 m p	789 m	P—O A ₁ (A ₁)
770 f p	772 F	P—O E(A ₁)
	758 } F	P—O
758 F p	755 }	P—O E(E)
720 TF d	720 F	P—O E(E)
705 f	705 m	P—O A ₁ (E)
532 f p	525 F	P—O—C A ₁
501 F p	499 f	Ni—C A ₁
460 m d	459 m	Ni—C—O E
434 f d	434 f	
390 f p		O—P—O A ₁
313 f d		O—P—O E
239 F p		Ni—P A ₁
170 F p		Ni—P—O A ₁
145 m d		Ni—P—O E
70 TF d		C—Ni—P
		P—Ni—P

TABLEAU VI

Spectres Raman et infrarouge de Ni[P(OMe)₃]₄.

RAMAN (solution)	IR (solution)	Attributions
800 F p		P—O A ₁ (A ₁)
753 m	755,5 F	P—O } F ₂ (A ₁)
	740 F	P—O }
709 F d	709,5 F	P—O F ₂ (E)
538 F p		P—O—C A ₁
524 m p	524,5 F	P—O—C
436 f	436 f	
393 f p		O—P—O A ₁
178 F p		Ni—P A ₁
169 d		Ni—P—O
147 d		Ni—P—O

Les bandes RAMAN polarisées et situées à 390 cm^{-1} sont attribuées dans les deux molécules à la vibration de déformation symétrique $\text{O} - \text{P} - \text{O}$.

Les bandes polarisées situées respectivement à 242 et 239 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations symétriques $\text{Ni} - \text{P}$.

C) $\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$.

Le spectre RAMAN de ce complexe a été étudié précédemment (3); nous observons les mêmes bandes. La vibration d'extension $\text{P} - \text{O} \text{ A}_1$ (A_1) possède la fréquence 800 cm^{-1} , en infrarouge trois bandes apparaissent, ce sont des bandes F_2 ; comme on attend seulement deux bandes F_2 d'extension $\text{P} - \text{O}$, les bandes situées à $755,5$ et 740 cm^{-1} doivent provenir du dédoublement d'une bande F_2 . Cependant si $\text{P}(\text{OMe})_3$ possède la symétrie C_3 , $\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ appartient au groupe de symétrie $\bar{6}$; 3 bandes F sont alors attendues.

La bande 393 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation $\text{O} - \text{P} - \text{O}$ (A_1), cette bande est polarisée en RAMAN.

La bande située à 436 cm^{-1} est polarisée; elle n'a pas été attribuée.

La bande polarisée 178 cm^{-1} est attribuée à la vibration symétrique $\text{Ni} - \text{P}$.

IV. — Fréquences des vibrations d'extension $\text{Ni} - \text{P}$.

Les fréquences des vibrations d'extension $\text{Ni} - \text{P}$ sont rassemblées dans le tableau VII.

Dans les monosubstitués $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PA}_3$, la vibration $\text{Ni} - \text{P}$ est déterminée sans ambiguïté, une bande polarisée et intense en RAMAN apparaît dans les trois séries, il en est de même pour la vibration symétrique $\text{Ni} - \text{P}$ des tétrasubstitués $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ et $\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$. Dans les di- et tri-substitués ($n = 2, 3$) la vibration symétrique $\text{Ni} - \text{P}$ est attribuée à la bande polarisée, intense en RAMAN et située dans ce domaine de fréquences. Les vibrations non symétriques (B_2 , E , F_2) sont observées

seulement dans la série $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PF}_3)_n$ et sont attribuées aux bandes intenses en RAMAN; dans les deux autres séries ($-\text{PMe}_3$ et $-\text{P}(\text{OMe})_3$) les bandes correspondantes sont soit très peu intenses en RAMAN soit confondues avec la bande A_1 .

Dans ce domaine de basses fréquences nous observons des bandes situées vers $190\text{--}150\text{ cm}^{-1}$, elles sont attribuées aux vibrations de balancement $\text{Ni} - \text{P} - \text{A}$.

Les vibrations d'extension $\text{Ni} - \text{P}$ des complexes $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3]_n$ ont été étudiées en spectrographie infrarouge, par VERKADE et coll. (6), les fréquences (143 à 157 cm^{-1}) attribuées par ces auteurs aux vibrateurs $\text{Ni} - \text{P}$ sont nettement plus basses que celles attribuées dans la série $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[\text{P}(\text{OMe})_3]_n$ et sont voisines des fréquences des vibrations de balancement $\text{Ni} - \text{P} - \text{O}$ de ces derniers complexes. Cependant nous maintenons nos attributions: dans tous les complexes étudiés les vibrations d'extension de la liaison $\text{Ni} - \text{P}$ sont attribuées aux bandes intenses en RAMAN et situées dans la région des basses fréquences (260 à 100 cm^{-1}). L'étude infrarouge de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3$ et $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ dans la région de 250 à 200 cm^{-1} montre que les bandes de vibration $\text{Ni} - \text{P}$ ont une intensité infrarouge très faible; ceci est également observé dans différents complexes de la triméthylphosphine (12, 13).

L'examen des tableaux VIII à XI montre que presque toutes les fréquences de vibration des molécules $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$ ($\text{A} = \text{F}$, OCH_3 , CH_3) sont déterminées, en particulier, pour la symétrie A_1 toutes les fréquences sont connues à l'exception toutefois de celles concernant la déformation symétrique (A_1) de l'angle $\text{Ni} - \text{C} - \text{O}$.

Conclusion.

Les fréquences des vibrations d'extension $\text{P} - \text{A}$ et de déformation $\text{A} - \text{P} - \text{A}$ ne sont pas profondément modifiées du ligand libre PA_3 aux complexes et restent situées dans le même domaine, ce qui facilite leur attribution. L'augmentation de fréquence,

TABLEAU VII

Fréquences des vibrations d'extension $\text{Ni} - \text{P}$ dans les complexes $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$.

	$\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PF}_3)_n$		$\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[\text{P}(\text{OMe})_3]_n$		$\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n$	
	symétrie	$\nu\text{ cm}^{-1}$	symétrie	$\nu\text{ cm}^{-1}$	symétrie	$\nu\text{ cm}^{-1}$
$n = 1$	A_1	262	A_1	242	A_1	221
$n = 2$	A_1	254	A_1	242	A_1	218
	B_2	209	B_2	—	B_2	—
$n = 3$	A_1	253	A_1	239		
	E	201	E	—		
$n = 4$	A_1	195	A_1	178		
	F_2	218	F_2	—		

TABLEAU VIII

Fréquences de vibration (en cm⁻¹) des molécules PA₃ et Ni(CO)₃PA₃.

	PF ₃		P(OMe) ₃		PMe ₃	
	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR
<i>Symétrie A₁</i>						
P — A		892	773	769	653	
A — P — A		487	375	370	305	
<i>Symétrie E</i>						
P — A		860	{ 750	{ 751	708	
A — P — A		344	{ 732	{ 728	263	
			280	287		
	Ni(CO) ₃ PF ₃		Ni(CO) ₃ P(OMe) ₃		Ni(CO) ₃ PMe ₃	
	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR
<i>Symétrie A₁</i>						
C — O	2 111	2 110,5	2 080	2 081,5	2 069	2 068,5
P — A		897		793	678	672
Ni — C — O						
Ni — C	407		420		423	
A — P — A	510	509	410	410	348	347
Ni — P	262		242		221	
C — Ni — C	80		71		68	
<i>Symétrie E</i>						
C — O	2 042	2 048,5	2 006	{ 2 005,5	1 980	1 993,5
				{ 2 014,5		
P — A	865	872	780	{ 782,5	737	732
			753	{ 754,5		
Ni — C — O	460	452	480	473	487	481
Ni — C		439	455	453	465	459
Ni — C — O	400	401	374	377	386	382
A — P — A	380		262		270	
Ni — P — A	190		147		168	

TABLEAU IX

Fréquences de vibration (en cm^{-1}) des molécules $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PA}_3)_2$.

	$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_2$		$\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$		$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$	
	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR
<i>Symétrie A_1</i>						
C — O	2 096	2 094	2 025	2 027,5	1 993	201,5
P — A $A_1(A_1)$	930			784	672	069,5
P — A $A_1(E)$	880	880		752	723	623,5
Ni — C — O						
Ni — C	429		458	455	463	461
A — P — A $A_1(A_1)$	523	522	390	388	345	
A — P — A $A_1(E)$	379		307		269	
Ni — P — A	191		201		176	
Ni — P	254		242		218	
CNiC, PNiP	59		69		64	
	78					
<i>Symétrie B_1</i>						
C — O	2 050	2 052	1 965	1 971,8	1 926	1 940,5
P — A $B_1(E)$	853	846	733		723	723,5
			(ou 725)			
Ni — C	456	452	495	489	506	500
Ni — C — O	379		362	365	356	
A — P — A $B_1(E)$	379		307		269	
Ni — P — A	191		158		176	
C — Ni — P	59		69		64	
<i>Symétrie B_2</i>						
P — A $B_2(A_1)$		905		768	672	669,5
P — A $B_2(E)$		873	725		723	723,5
			(ou 733)			
Ni — C — O	467	464		462		
A — P — A $B_2(A_1)$	510		390	388	345	
A — P — A $B_2(E)$	379		307		269	
Ni — P — A	179		158		176	
Ni — P	209					
C — Ni — P	59		69		64	

des vibrations symétriques P — A et A — P — A, de PA_3 au monosubstitué $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{PA}_3$ a été discutée précédemment ⁽¹⁴⁾. L'étude de la variation des fréquences de ces mêmes vibrateurs (P — A et A — P — A) du mono- au tétra-substitué souligne le comportement différent des ligands coordonnés PF_3 et PMe_3 . Dans la série des complexes — PF_3 , dans la région des vibrations P — F on observe le nombre de bandes prévu par la théorie des groupes. Les fréquences supérieures correspondent, comme dans PF_3 , aux vibrations localement symétriques et la fréquence de la vibration A_1 (A_1) augmente régulièrement du mono- au tétra-substitué. Il n'y a pas de couplage mécanique entre deux liaisons P — F appartenant à deux groupes PF_3 ; une interaction électronique est possible par l'intermédiaire des liaisons P — F et Ni — P, les diffé-

rents termes $F_v^3, \dots, F_v^6$, définis dans la référence ⁽¹⁴⁾, ne sont pas nuls. Il en est de même pour les vibrations de déformation A — P — A: on observe dans les di-, tri- et tétra-substitués deux bandes correspondant à la vibration de déformation localement symétrique.

Dans le spectre de $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ deux fréquences de vibration P — C sont observées, la fréquence inférieure correspond comme dans PMe_3 , à la vibration localement symétrique A_1 ; de même, il n'existe que deux fréquences de déformation C — P — C. Il n'y a pas d'interaction entre les deux groupes PMe_3 .

Le ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$ se comporte comme PF_3 : dans la région des vibrations d'extension P — O de nombreuses bandes sont observées pour les di-, tri- et tétra-substitués. Nous observons avec

TABLEAU X

Fréquences de vibration (en cm⁻¹) des molécules NiCO(PA₃)₃.

	NiCO(PF ₃) ₃		NiCO[P(OMe) ₃] ₃		NiCO(PMe ₃) ₃
	RAMAN	IR	RAMAN	IR	IR
<i>Symétrie A₁</i>					
C—O	2 079	2 076	1 957	1 964	1 923
P—A A ₁ (A ₁)	932	921	796	789	
P—A A ₁ (E)	848	856	705	705	
Ni—C	449	451,5	501	499	515
A—P—A A ₁ (A ₁)	529	527	390		
A—P—A (A ₁ (E)	374		313		
Ni—P—A	201		170		
Ni—P	253		239		
P—Ni—P	52		70		
<i>Symétrie E</i>					
P—A E(A ₁)		895		772	
P—A E(E)	848	856	720	730	
P—A E(E)		873	758	758	
				755	
Ni—C—O	430	434,5	460	459	440
A—P—A E(A ₁)	501		390		
A—P—A E(E)	374		313		
Ni—P—A	179		145		
Ni—P	216				

TABLEAU XI

Fréquences de vibration (en cm⁻¹) des molécules Ni(PA₃)₄.

	Ni(PF ₃) ₄		Ni[P(OMe) ₃] ₄	
	RAMAN	IR	RAMAN	IR
<i>Symétrie A₁</i>				
P—A	955		800	
A—P—A	534		393	
Ni—P	195		178	
<i>Symétrie F₂</i>				
P—A F ₂ (A ₁)	892	894	752	{ 755,5 740
P—A F ₂ (E)	850	857	709	709,5
A—P—A F ₂ (A ₁)	501			
A—P—A F ₂ (E)	383			
Ni—P—A F ₂ (E)			169	
Ni—P	218			
P—Ni—P	50			

PF_3 et $\text{P}(\text{OMe})_3$ le même phénomène qu'avec le ligand CO : dans un complexe il y a interaction entre les vibrations de deux ligands, donc une fréquence pour chaque vibration s'il existe une liaison π entre le métal et l'atome coordinateur et une liaison π P—A ou C—O.

Le degré de substitution n étant constant, la fréquence de la vibration d'extension Ni—P augmente avec l'électronégativité de A.

Cette étude fournit les données spectrographiques nécessaires pour le calcul des constantes de force de toutes les liaisons des complexes étudiés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. A. NYQUIST. — *Spectrochim. Acta*, 1966, **22**, 1315.

- (2) M. BIGORGNE. — *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 1986.
- (3) M. BIGORGNE. — *C.R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 3484.
- (4) A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE, *Bull. Soc. chim.*, 1965, 3186.
- (5) G. BOUQUET, A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE. — *J. Mol. Struct.*, 1967, **1**, 211.
- (6) A. C. VANDERBROUCKE et J. G. VERKADE. — *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1825.
- (7) D. COLIN. — *Thèse 3^e cycle*, Paris 1964.
- (8) M. BAUDLER. — *Z. Elektrochem.*, 1955, **59**, 173.
- (9) F. S. MORTIMER, *Spectrochim. Acta*, 1957, **9**, 270.
- (10) M. K. WILSON et S. R. POLO. — *J. chem. Phys.*, 1952, **20**, 1716.
- (11) G. BOUQUET et M. BIGORGNE. — *Spectrochim. Acta*, 1967, **23 A**, 1231.
- (12) O. KAHN et M. BIGORGNE. — *C.R. Acad. Sci.*, 1968, **266 C**, 792.
- (13) M. BIGORGNE. — (à paraître).
- (14) A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE. — *J. Chim. phys.*, 1970, **67**, 78.
- (15) D. M. ADAMS. — *Metal-ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Ltd, Londres, 1967.
- (16) R. J. GOODFELLOW. — *J. chem. Soc.*, A, 1968, 1604.

N° 14. — ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE
ET DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE FORCE
DES COMPLEXES $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$ ($\text{A} = \text{F}, \text{OCH}_3, \text{CH}_3$).

III. — Calcul des constantes de force,

par Andrée LOUTELLIER et Michaël BIGORGNE.

(Laboratoire de chimie minérale, École Nationale Supérieure de chimie de Paris,

11, rue Pierre-et-Marie Curie, Paris, 5^e.)

(Manuscrit reçu le 10.6.69.)

SOMMAIRE

Les constantes de force des complexes $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$ ont été calculées en tenant compte de tous les vibreurs et en utilisant un champ de force de valence contenant des termes d'interaction F_{ij} , d'une part entre la liaison $\text{Ni}-\text{C}$ et l'angle $\text{Ni}-\text{C}-\text{O}$, d'autre part entre la liaison $\text{Ni}-\text{P}$ et la déformation symétrique $\text{A}-\text{P}-\text{A}$. La localisation de l'énergie potentielle est utilisée pour fixer ces termes F_{ij} . Les résultats portent essentiellement sur trois points. a) La constante de force de la déformation $\text{A}-\text{P}-\text{A}$ reste invariante de PA_3 à $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PA}_3$. b) Dans les différentes séries étudiées, la constante de force principale de la liaison $\text{P}-\text{A}$ a peu varié de PA_3 à $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$. La constante de force d'interaction entre deux liaisons $\text{P}-\text{A}$ du même groupe PA_3 est reliée au transfert π des liaisons $\text{P}-\text{A}$; lorsque la liaison $\text{P}-\text{A}$ comporte une liaison π , par exemple PF_3 , les constantes d'interaction entre deux liaisons $\text{P}-\text{A}$ appartenant à deux groupes PA_3 sont reliées au transfert π de la liaison $\text{Ni}-\text{P}$. c) La constante de force principale de la liaison $\text{Ni}-\text{P}$ diminue considérablement de 1,92 mdyn/Å pour $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ à 1,24 mdyn/Å pour $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$.

SUMMARY

The force constants of complexes $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$ are calculated by using a valence force field, all the vibrators being taken into consideration. In the F force constants matrix, the F_{ij} elements are considered: a) between the $\text{Ni}-\text{C}$ bond and the $\text{Ni}-\text{C}-\text{O}$ angle; b) between the $\text{Ni}-\text{P}$ bond and the $\text{A}-\text{P}-\text{A}$ symmetric deformation. Potential energy distribution is used to determine the F_{ij} elements. From the results obtained it can be mainly concluded that: a) The deformation force constant $\text{A}-\text{P}-\text{A}$ remains invariant from PA_3 to $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PA}_3$. b) In all the series studied, the principal stretching force constant of the $\text{P}-\text{A}$ bond varies only to a small extent from PA_3 to $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$. The interaction force constant between two $\text{P}-\text{A}$ bonds of the same PA_3 group is related to the π transfer in the $\text{P}-\text{A}$ bond; when a π bond exists between the phosphorus and the A group such as in PF_3 , the interaction force constant between two $\text{P}-\text{A}$ bonds belonging to two PA_3 groups is related to π transfer in the $\text{Ni}-\text{P}$ bond. c) The principal stretching force constant of the $\text{Ni}-\text{P}$ bond shows a remarkable decrease from 1,92 mdyn/Å for $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ to 1,24 mdyn/Å for $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$.

Introduction.

Nous nous proposons comme but de l'étude spectrographique des métaux carbonyle et de leurs dérivés la détermination des constantes de force de toutes les liaisons, afin de mettre en évidence les modifications électroniques introduites dans ces liaisons lorsqu'un ligand L remplace un groupe CO.

Successivement seront exposées, la méthode de calcul utilisée, les valeurs obtenues dans les différentes séries — PF_3 , — PMe_3 et P(OMe)_3 et la discussion de ces différents résultats.

Les constantes de force de symétrie A_1 des divers complexes étudiés et les constantes de force principales de toutes les liaisons des monosubstitués $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PA}_3$ sont données.

I. — Généralités.

A. — Méthode de calcul.

Le calcul des constantes de force est fait suivant la méthode de WILSON (1) et se ramène pour chaque espèce de symétrie à la résolution de l'équation séculaire $|\text{GF} - \text{EA}| = 0$; la matrice G se rapporte à l'énergie cinétique, la matrice F inconnue se rapporte à l'énergie potentielle, E est la matrice unité et les éléments λ_k de la matrice diagonale Λ sont proportionnels aux carrés des fréquences de vibration ν_k .

Les éléments des matrices G et les expressions littérales des constantes de force symétriques ont été données précédemment (30). D'une manière systématique nous utilisons un champ de force de valence généralement reconnu le mieux adapté aux métaux carbonyle (2).

La connaissance des n fréquences de vibration relatives à la symétrie étudiée ne permet pas de

déterminer les $\frac{n(n+1)}{2}$ éléments de la matrice symétrique F , mais seulement les n termes diagonaux, le calcul est donc approché.

Lorsque deux vibrations i et j sont couplées et ont leurs fréquences proches, il est utile d'introduire une constante d'interaction F_{ij} ; cette constante d'interaction F_{ij} est parfois nécessaire afin de vérifier les fréquences expérimentales des vibreurs i et j . En général, dans les molécules étudiées, seules les deux constantes diagonales F_{ii} et F_{jj} sont modifiées par le terme F_{ij} .

Deux types seulement de termes F_{ij} ont été introduits dans ces calculs, d'une part entre les vibreurs $\text{Ni}-\text{C}$ et $\text{Ni}-\text{C}-\text{O}$, d'autre part entre les vibreurs $\text{Ni}-\text{P}$ et $\text{A}-\text{P}-\text{A}$ de symétrie A_1 .

Les valeurs de $F_{\text{Ni}-\text{C}}$, $\text{Ni}-\text{C}-\text{O}$ sont voisines de celles obtenues dans le nickel carbonyle ⁽⁴⁾ et correspondent à une bonne localisation de l'énergie potentielle ⁽⁵⁾.

Ce test de la localisation de l'énergie est utilisé pour fixer la valeur de $F_{r\gamma}^{A_1}$ (r correspond à la liaison $\text{Ni}-\text{P}$ et γ à la déformation entièrement symétrique $\text{A}-\text{P}-\text{A}$). Les éléments de la matrice $\frac{L^2_{tk}F_{tt}}{\lambda_k}$ donnent la répartition de l'énergie, pour la vibration λ_k , entre les différentes coordonnées symétriques t . L désigne la matrice des vecteurs propres de GF. L'énergie est dite localisée dans une coordonnée symétrique t_1 quand le terme $\frac{L^2_{t_1k}F_{t_1t_1}}{\lambda_k}$ est prépondérant par rapport aux autres termes tels que $\frac{L^2_{t_2k}F_{t_2t_2}}{\lambda_k}$.

En ce qui concerne $F_{r\gamma}^{A_1}$, la variation de l'élément diagonal relatif à r en fonction de $F_{r\gamma}^{A_1}$ n'est pas linéaire. $F_{r\gamma}^{A_1} = -0,15$ mdyn/rad correspond à la valeur maximale à partir de laquelle cette variation est faible (voir fig. 1).

Dans le présent travail, nous n'avons pas introduit de constante d'interaction $F_{\text{Ni}-\text{C}, \text{C}-\text{O}}$ connue dans le nickel carbonyle ^(3, 4), mais jusqu'alors non déterminée dans les substitués.

Tous les vibreurs des différentes molécules sont introduits dans le calcul, excepté toutefois les deux déformations des angles situés autour de l'atome de nickel dans la symétrie E des monosubstitués $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PA}_3$ et dans la symétrie A_1 des disubstitués $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PA}_3)_2$; ces vibrations de très basse fréquence sont mal connues: pour les dérivés $-\text{PMe}_3$ et $-\text{P(OMe)}_3$ nous observons une seule fréquence. Nous avons vérifié, à l'aide des dérivés $-\text{PF}_3$, que cette simplification n'entraîne pas de variation sur les autres constantes de force.

B. — Techniques du calcul.

Nous avons établi un programme pour l'ordinateur CDC 3600. Les valeurs propres de la matrice GF sont calculées par la méthode de JACOBI, ce qui nécessite la transformation préliminaire de GF en une matrice symétrique ayant les mêmes valeurs

propres. Le programme fournit également la matrice L des vecteurs propres de GF (et qui est aussi la matrice de transformation de S en Q : $S = LQ$), et la matrice localisation de l'énergie dont le terme général $\frac{L^2_{tk}F_{tt}}{\lambda_k}$ correspond à la vibration k et à la coordonnée symétrique t .

La matrice F est obtenue par variation systématique des différents termes de la matrice initiale F_0 . La matrice localisation de l'énergie permet d'assurer qu'il y a accord entre les fréquences calculées et l'attribution des fréquences expérimentales. Dans tous les cas, les fréquences calculées (ν calc.) sont toujours voisines des fréquences expérimentales (ν exp.) et l'erreur relative

$$\frac{|\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{exp}}|}{\nu_{\text{exp}}} \text{ est inférieure à } 0,5 \text{ \%.}$$

C. — Paramètres moléculaires.

Les structures moléculaires des dérivés du nickel carbonyle ne sont pas déterminées, néanmoins les nombreuses études cristallographiques de molécules semblables permettent de connaître approximativement les différents paramètres moléculaires nécessaires dans ces calculs.

1) Les longueurs des liaisons $\text{Ni}-\text{C}$ et $\text{C}-\text{O}$ sont prises égales à celles mesurées ⁽⁶⁾ pour $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

2) Les atomes Ni , C , O sont supposés colinéaires et les angles situés autour de l'atome métallique tétraédriques.

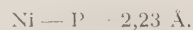
3) La longueur de la liaison $\text{Ni}-\text{P}$ est connue dans plusieurs molécules ^(7, 8); dans



on mesure



on observe



4) Les angles $\text{A}-\text{P}-\text{A}$ ont dans les complexes des valeurs voisines de celles du ligand PA_3 , ceci est vérifié pour le dérivé *cis*- $\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ ⁽⁹⁾. Les structures géométriques de PF_3 ⁽¹⁰⁾ et de PMe_3 ^(11, 12) sont connues, celle de P(OMe)_3 ne l'est pas. L'angle $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ est supposé égal à 100° ⁽¹³⁾; néanmoins une étude de RMN ⁽²⁸⁾ indique une hybridation p^3 presque pure.

Par ailleurs, la longueur de la liaison $\text{P}-\text{O}$ utilisée est la somme des rayons covalents des atomes correspondants, c'est une valeur maximale correspondant à une simple liaison.

Les différents paramètres moléculaires utilisés sont groupés ci-dessous:

$\text{Ni}-\text{C} = 1,83 \text{ \AA}$	$\text{F}-\text{P}-\text{F} = 100^\circ$
$\text{C}-\text{O} = 1,15 \text{ \AA}$	$\text{C}-\text{P}-\text{C} = 100^\circ$
$\text{Ni}-\text{P} = 2,25 \text{ \AA}$	$\text{O}-\text{P}-\text{O} = 100^\circ$
$\text{P}-\text{F} = 1,53 \text{ \AA}$	
$\text{P}-\text{C} = 1,87 \text{ \AA}$	
$\text{P}-\text{O} = 1,76 \text{ \AA}$	

II. — Résultats.

La dénomination des coordonnées internes et les expressions des constantes de force symétriques ont été données précédemment ⁽³⁰⁾. Les calculs ont permis d'obtenir les constantes de force entièrement symétriques A_1 des différents complexes étudiés dans les séries PF_3 et PMe_3 ainsi que les constantes de force de symétrie E des monosubstitués et de symétrie B_1 des disubstitués correspondants. Les calculs relatifs à la série P(OMe)_3 , plus incertains, concernent uniquement le monosubstitué et le tétrasubstitué.

Les résultats sont présentés sous forme de tableaux (tableaux de I à XIV) dans lesquels sont indiqués, le mode de vibration, la fréquence utilisée ⁽³¹⁾ dans le calcul, l'expression littérale de la constante de force symétrique correspondant à la valeur numérique obtenue.

Les constantes de force de liaison sont exprimées en $\text{mdyn}/\text{\AA}$, les constantes de force d'interaction entre un angle et une liaison en mdyn/rad et les constantes de force de déformation en $\text{mydn} \cdot \text{\AA}/\text{rad}^2$.

Nous donnons à titre d'exemple les matrices localisation d'énergie pour les molécules $\text{Ni(CO)}_3\text{PF}_3$ et $\text{Ni(CO)}_3\text{PMe}_3$. Les valeurs de ces matrices sont très comparables pour les autres complexes, sauf

sur les termes $\text{Ni}-\text{P}$ et $\text{Ni}-\text{P}-\text{F}$ lorsque ceux-ci apparaissent en même temps.

A. — Série $\text{Ni(CO)}_{4-n}(\text{PF}_3)_n$.

Les fréquences de vibration de PF_3 et les constantes de force diagonales de symétrie A_1 et E ⁽¹⁴⁾ sont rappelées ci-dessous :

	Mode de vibration	v cm^{-1}	Constante de force
Symétrie A_1	$\text{P}-\text{F}$ $\text{F}-\text{P}-\text{F}$	892 487	$F_v^{A_1} = 5,72$ $F_{\alpha}^{A_1} = 2,158$
Symétrie E	$\text{P}-\text{F}$ $\text{F}-\text{P}-\text{F}$	860 344	$F_v^E = 4,67$ $F_{\alpha}^E = 1,114$

 $\text{Ni(CO)}_3\text{PF}_3$.

Les constantes de force symétriques A_1 et E sont groupées dans le tableau I. Les constantes de force principales F^1 et d'interaction entre deux vibreurs de même nature F^2 sont indiquées dans le tableau II.

Cet ensemble de valeurs correspond à un choix de deux constantes non diagonales $F_{s\delta}$ et $F_{r\gamma}$. Les matrices localisation de l'énergie potentielle sont données dans le tableau III. Elles indiquent une bonne localisation de l'énergie des vibreurs $\text{C}-\text{O}$ et un couplage entre $\text{Ni}-\text{P}$ et γ d'une part et entre $\text{Ni}-\text{C}$ et $\text{Ni}-\text{C}-\text{O}$ d'autre part.

TABLEAU I

Constantes de force symétriques A_1 et E de $\text{Ni(CO)}_3\text{PF}_3$.

Vibreurs	v cm^{-1}	Constantes de force	Expressions littérales
<i>Symétrie A_1</i>			
$\text{C}-\text{O}$	2 110,5	$F_l^{A_1} = 17,11$	$F_l^{A_1} = F_l^1 + 2 F_l^2$
$\text{P}-\text{F}$	897	$F_v^{A_1} = 5,50$	$F_v^{A_1} = F_v^1 + 2 F_v^2$
$\text{F}-\text{P}-\text{F}$	509	$F_{\gamma}^{A_1} = 1,35$	$F_{\gamma}^{A_1} = F_{\gamma}^1 + 2 F_{\gamma}^2$
$\text{Ni}-\text{C}-\text{O}$	452	$F_{\delta}^{A_1} = 0,43$	$F_{\delta}^{A_1} = F_{\delta}^1 + 2 F_{\delta}^2$
$\text{Ni}-\text{C}$	407	$F_s^{A_1} = 2,40$	$F_s^{A_1} = F_s^1 + 2 F_s^2$
$\text{Ni}-\text{P}$	262	$F_r^{A_1} = 1,92$	$F_r^{A_1} = F_r^1$
$\text{C}-\text{Ni}-\text{C}$	80	$F_{dl}^{A_1} = 0,28$	$F_{dl}^{A_1} = F_{dl}^1 + 2 F_{dl}^2$
		* $F_{s\delta}^{A_1} = + 0,10$	
		* $F_{r\gamma}^{A_1} = - 0,15$	
<i>Symétrie E</i>			
$\text{C}-\text{O}$	2 048,5	$F_l^E = 16,30$	$F_l^E = F_l^1 - F_l^2$
$\text{P}-\text{F}$	872	$F_v^E = 4,68$	$F_v^E = F_v^1 - F_v^2$
$\text{Ni}-\text{C}-\text{O}(\delta)$	452	$F_{\delta}^E = 0,54$	$F_{\delta}^E = F_{\delta}^1 - F_{\delta}^2$
$\text{Ni}-\text{C}$	439	$F_s^E = 2,05$	$F_s^E = F_s^1 - F_s^2$
$\text{Ni}-\text{C}-\text{O}(\varphi)$	401	$F_{\varphi}^E = 0,42$	$F_{\varphi}^E = F_{\varphi}^1 - F_{\varphi}^2$
$\text{F}-\text{P}-\text{F}$	380	$F_{\alpha}^E = 1,40$	$F_{\alpha}^E = F_{\alpha}^1 - F_{\alpha}^2$
$\text{Ni}-\text{P}-\text{F}$	190	$F_{\beta}^E = 0,53$	$F_{\beta}^E = F_{\beta}^1 - F_{\beta}^2$
		* $F_{s\delta}^E = - 0,05$	
		* $F_{\varphi\beta}^E = + 0,10$	

[F_l^1 et F_l^2 désignent les constantes de force principales et d'interaction relatives à la coordonnée interne l ⁽³⁰⁾].

* Constantes d'interaction introduites pour obtenir une meilleure localisation de l'énergie.

TABLEAU II

Constantes de forces principales (F^1) et d'interaction (F^2) de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ et de PF_3 .

Ni(CO) ₃ PF ₃			PF ₃	
Vibrateurs	F ¹	F ²	F ¹	F ²
C — O	F ¹ = 16,57	F ² = 0,27		
P — F	F _v ¹ = 4,95	F _v ² = 0,27	F _v ¹ = 5,02	F _v ² = 0,35
Ni — C — O	F _δ ¹ = 0,46	F _δ ² = — 0,04		
Ni — C	F _s ¹ = 2,16	F _s ² = 0,11		
Ni — P	F _r ¹ = 1,92			
F — P — F(A ₁)	F _γ ^{A₁} = 0,6 (F _α ¹ + 2 F _α ²) + 0,4 (F _β ¹ + 2 F _β ²) = 1,35		F _α ¹ = 1,48	F _α ² = 0,34
F — P — F(E)	F _α ¹ — F _α ² = 1,40			
Ni — P — F	F _β ¹ — F _β ² = 0,53			

TABLEAU III

Localisation de l'énergie potentielle.

(éléments $\frac{L_{tk}^2 F_{tt}}{\lambda_k}$) de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$.

Symétrie A_1							
CO	0,953	0	0	0,002	0,040	0,004	0
PF	0	0,782	0,208	0,004	0	0,005	0
FPF	0	0,164	0,636	0,081	0,024	0,101	0,003
NiCO	0	0	0,024	0,704	0,093	0,066	0,122
NiC	0,047	0	0,018	0,078	0,750	0,113	0,004
NiP	0	0,074	0,017	0,027	0,034	0,671	0,032
CNiC	0	0	0,008	0,141	0,001	0,007	0,841
Symétrie E.							
CO	0,957	0	0,001	0,040	0	0	0
PF	0	0,939	0	0	0	0,045	0,015
NiCO(δ)	0	0	0,976	0,025	0	0	0
NiC	0,043	0	0,012	0,946	0	0	0,013
NiCO(φ)	0	0	0	0,012	0,998	0	0,001
FPF	0	0,046	0	0	0	0,953	0
NiPF	0	0,015	0	0,013	0	0	0,970

Il faut noter qu'il existe une solution pour la symétrie A_1 sans constante d'interaction ⁽¹⁵⁾ avec $F_{\text{Ni-P}}^{A_1} = 2,20$ mdyn/Å et $F_{\text{Ni-C}}^{A_1} = 2,56$ mdyn/Å donnant une mauvaise localisation de l'énergie. Dans ce cas, les termes diagonaux relatifs à Ni — P et γ sont:

0,560 et 0,177;

ceux relatifs à Ni — C et Ni — C — O sont:

0,692 et 0,425.

Il n'y a presque plus d'amélioration pour l'énergie lorsque $F_{\gamma}^{A_1}$ devient inférieur à $-0,15$ mdyn/rad.

La variation non négligeable de $F_{\text{Ni-P}}$ en fonction de la constante d'interaction $F_{\gamma}^{A_1}$ est représentée sur la figure 1.

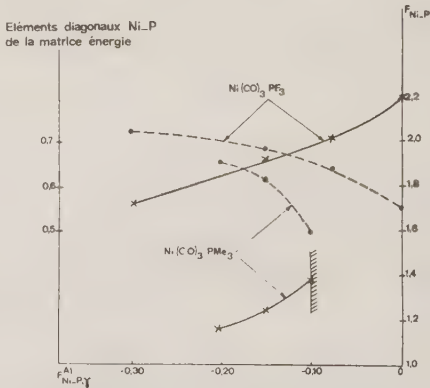


Fig. 1. — Variations de la constante de force de la liaison Ni — P(—) et de l'élément diagonal Ni — P de la matrice énergie (---) en fonction de $F_{\gamma}^{A_1}$.

TABLEAU IV

Constantes de force symétriques A_1 et B_1 de $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_2$.

Vibrateurs	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Constantes de force	Expressions littérales
<i>Symétrie A_1.</i>			
C — O	2 094	$F_t^{A_1} = 16,89$	$F_t^{A_1} = F_t^1 + F_t^2$
P — F(A_1)	930	$F_{vA_1}^{A_1} = 5,89$	$F_{vA_1}^{A_1} = F_v^1 + 2 F_v^2 + \frac{1}{3} (F_v^3 + 4 F_v^4 + 2 F_v^5 + 2 F_v^6) (**)$
P — F(E)	880	$F_{vE}^{A_1} = 4,78$	$F_{vE}^{A_1} = F_v^1 - F_v^2 + \frac{1}{3} (2 F_v^3 - 4 F_v^4 + F_v^5 + F_v^6)$
F — P — F(A_1)	523	$F_\gamma^{A_1} = 1,20$	$F_\gamma^{A_1} = F_\gamma^1 + 2 F_\gamma^2 + \frac{1}{3} (F_\gamma^3 + 4 F_\gamma^4 + 2 F_\gamma^5 + 2 F_\gamma^6)$
Ni — C — O	464	$F_s^{A_1} = 0,55$	$F_s^{A_1} = F_s^1 + F_s^2$
Ni — C	429	$F_s^{A_1} = 2,32$	$F_s^{A_1} = F_s^1 + F_s^2$
F — P — F(E)	379	$F_\alpha^{A_1} = 1,39$	$F_\alpha^{A_1} = F_\alpha^1 - F_\alpha^2 + \frac{1}{3} (2 F_\alpha^3 - 4 F_\alpha^4 + F_\alpha^5 + F_\alpha^6)$
Ni — P	254	$F_r^{A_1} = 2,20$	$F_r^{A_1} = F_r^1 + F_r^2$
Ni — P — F	191	$F_\beta^{A_1} = 0,57$	$F_\beta^{A_1} = F_\beta^1 - F_\beta^2 + \frac{1}{3} (2 F_\beta^3 - 4 F_\beta^4 + F_\beta^5 + F_\beta^6)$
		* $F_{s\varphi}^{A_1} = -0,10$	
		* $F_{r\gamma}^{A_1} = -0,15$	
<i>Symétrie B_1.</i>			
C — O	2 052	$F_t^{B_1} = 16,31$	$F_t^{B_1} = F_t^1 - F_t^2$
P — F	853	$F_v^{B_1} = 4,46$	$F_v^{B_1} = F_v^1 - F_v^2 - F_v^5 + F_v^6$
Ni — C	456	$F_s^{B_1} = 2,09$	$F_s^{B_1} = F_s^1 - F_s^2$
Ni — C — O	379	$F_s^{B_1} = 0,365$	$F_s^{B_1} = F_s^1 - F_s^2$
F — P — F	379	$F_\alpha^{B_1} = 1,39$	$F_\alpha^{B_1} = F_\alpha^1 - F_\alpha^2 - F_\alpha^5 + F_\alpha^6$
Ni — P — F	191	$F_\beta^{B_1} = 0,460$	$F_\beta^{B_1} = F_\beta^1 - F_\beta^2 - F_\beta^5 + F_\beta^6$
C — Ni — P		$F_a^{B_1} = 0,308$	$F_a^{B_1} = F_a^1 - F_a^2 + F_a^3 - F_a^4$
		$F_{s\varphi}^{A_1} = + 0,05 (*)$	

(*) Voir explications tableau I.

(**) Les indices tels que $F_v^3, \dots$ sont définis référence 30. $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_2$.

Le tableau IV groupe les résultats relatifs aux symétries A_1 et B_1 de la molécule $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_2$. Ces différentes valeurs permettent de calculer les constantes de force principales F^1 et d'interaction F^2 des vibrateurs C — O, Ni — C et Ni — C — O.

$$\begin{aligned} F_{\text{C-O}}^1 &= 16,59 & F_{\text{C-O}}^2 &= 0,28 \\ F_{\text{Ni-C}}^1 &= 2,20 & F_{\text{Ni-C}}^2 &= 0,11 \\ F_{\text{Ni-C-O}}^1 &= 0,45 & F_{\text{Ni-C-O}}^2 &= 0,09 \end{aligned}$$

Les calculs sont particulièrement difficiles pour le di- et le tri- substitué; en effet dans le mode de symétrie A_1 intervient une vibration de balancement Ni — P — F dont la fréquence est voisine de la fréquence d'extension Ni — P. Nous obtenons dans les deux cas une localisation d'énergie médiocre pour les deux vibrations Ni — P et Ni — P — F, l'introduction d'une constante d'interaction entre ces deux derniers vibrateurs n'a pas été essayée.

 $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_3)_3$.

Le calcul tient compte des 9 modes de vibration de symétrie A_1 , les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau V. Les constantes de force principales des vibrateurs Ni — C et C — O sont :

$$F_{\text{C-O}}^1 = 16,67 \quad F_{\text{Ni-C}}^1 = 2,18.$$

 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$.

Les vibrations de symétrie A_1 sont au nombre de trois. Un calcul précédent ⁽¹⁵⁾ fournissait une solution sans constante non diagonale : $F_{\text{Ni-P}} = 2,36 \text{ m dyn}/\text{\AA}$. Comme dans les autres substitués on introduit la constante non diagonale $F_{\text{Ni-P}, \gamma} = -0,15 \text{ m dyn}/\text{rad}$, bien que la localisation de l'énergie n'en soit pas très améliorée. Les résultats sont consignés dans le tableau VI.

TABLEAU V
Constantes de force symétriques A_1 de $\text{NiCO}(\text{PF}_3)_3$.

Vibrateurs	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Constantes de force	Expressions littérales
<i>Symétrie A_1</i>			
C — O	2 076	$F_t^{A_1} = 16,67$	$F_t^{A_1} = F_t^1$
P — F(A_1)	932	$F_{vA_1}^{A_1} = 5,78$	$F_{vA_1}^{A_1} = F_v^1 + 2 F_v^2 + \frac{2}{3} (F_v^3 + 4 F_v^4 + 2 F_v^5 + 2 F_v^6)$
P — F(E)	848	$F_{vE}^{A_1} = 4,38$	$F_{vE}^{A_1} = F_v^1 - F_v^2 + \frac{1}{3} (F_v^3 - 2 F_v^4 - 4 F_v^5 + 5 F_v^6)$
F — P — F(A_1)	529	$F_\gamma^{A_1} = 1,38$	$F_\gamma^{A_1} = F_\gamma^1 + 2 F_\gamma^2 + \frac{2}{3} (F_\gamma^3 + 4 F_\gamma^4 + 2 F_\gamma^5 + 2 F_\gamma^6)$
Ni — C	449	$F_s^{A_1} = 2,18$	$F_s^{A_1} = F_s^1$
F — P — F(E)	374	$F_\alpha^{A_1} = 1,35$	$F_\alpha^{A_1} = F_\alpha^1 - F_\alpha^2 + \frac{1}{3} (F_\alpha^3 - 2 F_\alpha^4 - 4 F_\alpha^5 + 5 F_\alpha^6)$
Ni — P	253	$F_r^{A_1} = 2,23$	$F_r^{A_1} = F_r^1 + 2 F_r^2$
Ni — P — F	201	$F_\beta^{A_1} = 0,65$	$F_\beta^{A_1} = F_\beta^1 - F_\beta^2 + \frac{1}{3} (F_\beta^3 - 2 F_\beta^4 - 4 F_\beta^5 + 5 F_\beta^6)$
P — Ni — P	52	$F_{dIII}^{A_1} = 0,24$ $F_{r\gamma}^{A_1} = -0,15 (*)$	$F_{dIII}^{A_1} = \frac{1}{2} (F_a^1 + F_c^1 + 2 F_c^2 + 2 F_a^2 - 2 F_{ac}^1 - 4 F_{ac}^2)$

(*) Voir explications tableau I.

TABLEAU VI
Constantes de force de symétrie A_1 et matrice localisation de l'énergie pour la molécule $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$.

Vibrateurs	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Constantes de force	Expressions littérales
P — F	955	$F_v^{A_1} = 6,15$	$F_v^{A_1} = F_v^1 + 2 F_v^2 + F_v^3 + 4 F_v^4 + 2 F_v^5 + 2 F_v^6$
F — P — F	534	$F_r^{A_1} = 1,53$	$F_r^{A_1} = F_r^1 + 2 F_r^2 + F_r^3 + 4 F_r^4 + 2 F_r^5 + 2 F_r^6$
Ni — P	195	$F_r^{A_1} = 2,20$ $F_{r\gamma}^{A_1} = -0,15 (*)$	$F_r^{A_1} = F_r^1 + 3 F_r^2$
P — F			0,782 0,209 0,009
F — P — F			0,169 0,737 0,101
Ni — P			0,066 0,098 0,842

(*) Voir explication tableau I.

B. — Série $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n$.

De nombreux calculs montrent que l'on peut considérer le groupe CH_3 comme ayant une masse ponctuelle de 15 environ (¹⁶).

Les fréquences de vibration de la triméthylphosphine et les constantes de force ont été calculées (¹⁷). Les valeurs correspondant à l'angle C — P — C = 100° et à une masse de CH_3 équivalente à 15 sont indiquées ci-dessous :

	Mode de vibration	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Constantes de force
Symétrie A_1	P — C	653	$F_v^{A_1} = 2,74$
	C — P — C	305	$F_\alpha^{A_1} = 1,02$
Symétrie E	P — C	708	$F_v^E = 2,79$
	C — P — C	263	$F_\alpha^E = 0,80$

Les mêmes paramètres (angle et masse) sont utilisés dans les substitués.

$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$.

Le calcul des constantes de force A_1 n'est pas possible sans constante d'interaction $F_{\text{Ni-P}, \gamma}$; ce terme est négatif, il existe une solution à partir de — 0,10 mdyne/rad et pour les valeurs inférieures. Les valeurs correspondant à $F_{\text{Ni-P}, \gamma} = -0,15$ sont indiquées dans le tableau VII et la matrice localisation de l'énergie dans le tableau IX. La variation de $F_{\text{Ni-P}}$ en fonction de $F_{\text{Ni-P}, \gamma}$ est donnée figure 1; de même que pour $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$, quand $F_{\text{Ni-P}, \gamma}$ augmente, la constante de force de la liaison Ni — P augmente. L'ensemble des constantes de force principales F^1 , d'interaction entre deux

TABLEAU VII

Constantes de force symétriques A_1 et E de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$.

Vibrateurs	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Constantes de force	Expressions littérales
<i>Symétrie A_1</i>			
C — O	2 068,5	$F_t^{A_1} = 16,37$	$F_t^{A_1} = F_t^1 + 2 F_t^2$
P — C	672	$F_v^{A_1} = 2,75$	$F_v^{A_1} = F_v^1 + 2 F_v^2$
Ni — C — O	481	$F_\delta^{A_1} = 0,523$	$F_\delta^{A_1} = F_\delta^1 + 2 F_\delta^2$
Ni — C	423	$F_s^{A_1} = 2,61$	$F_s^{A_1} = F_s^1 + 2 F_s^2$
C — P — C	348	$F_r^{A_1} = 0,765$	$F_r^{A_1} = F_r^1 + 2 F_r^2$
Ni — P	221	$F_r^{A_1} = 1,24$	$F_r^{A_1} = F_r^1$
C — Ni — C	68	$F_{dl}^{A_1} = 0,19$	$F_{dl}^{A_1} = F_{dl}^1 + 2 F_{dl}^2$
		$F_{s\delta}^{A_1} = + 0,10 (*)$	
		$F_{r\gamma}^{A_1} = - 0,15 (*)$	
<i>Symétrie E.</i>			
C — O	1 993,5	$F_t^E = 15,29$	$F_t^E = F_t^1 - F_t^2$
P — C	732	$F_v^E = 2,92$	$F_v^E = F_v^1 - F_v^2$
Ni — C — O(δ)	481	$F_\delta^E = 0,60$	$F_\delta^E = F_\delta^1 - F_\delta^2$
Ni — C	459	$F_s^E = 2,20$	$F_s^E = F_s^1 - F_s^2$
Ni — C — O(φ)	382	$F_r^E = 0,39$	$F_r^E = F_r^1 - F_r^2$
C — P — C	270	$F_\alpha^E = 0,84$	$F_\alpha^E = F_\alpha^1 - F_\alpha^2$
Ni — P — C	168	$F_\beta^E = 0,46$	$F_\beta^E = F_\beta^1 - F_\beta^2$
		$F_{s\delta}^E = - 0,05 (*)$	
		$F_{s\varphi}^E = + 0,10 (*)$	

(*) Constantes d'interaction introduites pour vérifier les fréquences expérimentales.

TABLEAU VIII

Constantes de force principales (F^1) et d'interaction (F^2) de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ et de PMe_3 .

Vibrateurs	$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$		PMe_3	
C — O	$F_t^1 = 15,65$	$F_t^2 = + 0,36$		
P — C	$F_v^1 = 2,86$	$F_v^2 = - 0,056$	$F_r^1 - 2,76$	$F_r^2 = - 0,017$
Ni — C — O(δ)	$F_\delta^1 = 0,55$	$F_\delta^2 = - 0,024$		
Ni — C	$F_s^1 = 2,33$	$F_s^2 = + 0,13$		
Ni — P	$F_r^1 = 1,24$			
C — P — C(A_1)	$F_t^{A_1} = 0,6$	$F_\alpha^{A_1} = + 0,4$	$F_\alpha^1 = 0,87$	$F_\alpha^2 = 0,07$
C — P — C(E)	$F_\alpha^1 - F_\alpha^2 = 0,84$	$F_\beta^1 - F_\beta^2 = 0,46$		
Ni — P — C				

vibrateurs de même espèce F^2 est déterminé et présenté dans le tableau VIII.

$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$.

Les fréquences des vibrations A_1 sont connues, excepté la fréquence de la vibration de déformation Ni — C — O. Elle peut être située vers 460 cm^{-1} et confondue avec la fréquence Ni — C (A_1); cependant si la fréquence de la vibration Ni — C — O (A_1) de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ est 481 cm^{-1} , la fréquence de la vibration Ni — C — O (A_1) de $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ peut être confondue avec celle de Ni — C — O (B_1) et égale à 500 cm^{-1} . Nous avons vérifié que $F_{\text{Ni-C}}^{A_1}$

varie très peu quand la fréquence Ni — C — O introduite varie de 500 à 470 cm^{-1} , limite inférieure obtenue dans les calculs. Les résultats sont groupés tableau X.

Les constantes de force principale F^1 et d'interaction F^2 des vibrateurs C — O et Ni — C ont les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{ll} F_{\text{C-O}}^1 = 14,71 & F_{\text{C-O}}^2 = 0,48 \\ F_{\text{Ni-C}}^1 = 2,67 & F_{\text{Ni-C}}^2 = 0,085. \end{array}$$

Les calculs sur ce complexe présentent les mêmes difficultés que celles déjà signalées pour $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_2$, au sujet des vibrations Ni — P et Ni — P — C.

TABLEAU IX

Localisation de l'énergie $\left(\text{éléments } \frac{L^2_{ik} F_{ik}}{\lambda_{ik}} \right)$ de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$.

Symétrie A_1 .							
CO	0,946	0	0	0,049	0,001	0,002	0
PC	0	0,872	0	0,008	0,109	0,004	0
NiCO	0	0	0,872	0,032	0,007	0,027	0,068
NiC	0,054	0	0,040	0,830	0,036	0,044	0,002
CPC	0	0,080	0	0,005	0,742	0,193	0,003
NiP	0	0,069	0,029	0,052	0,233	0,611	0,030
CNiC	0		0,085	0	0	0,019	0,895

Symétrie E .

CO	0,951	0	0	0,043	0,005	0	0
PC	0	0,966	0	0	0	0,0195	0,014
NiCO(δ)	0	0	1,0	0	0	0	0
NiC	0,049	0	0	0,839	0,104	0	0,009
NiCO φ	0	0	0	0,109	0,890	0	0
CPC	0	0,020	0	0	0	0,980	0
NiPC	0	0,014	0	0,009	0	0	0,976

TABLEAU X

Constantes de force symétriques A_1 et B_1 de $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$.

Vibrateurs	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Constantes de force	Expressions littérales
Symétrie A_1			
C—O	2 001	$F_l^{A_1} = 15,20$	$F_l^{A_1} = F_l^1 + F_l^2$
P—C(E)	723,5	$F_{vE}^{A_1} = 2,84$	$F_{vE}^{A_1} = F_v^1 - F_v^2 + \frac{1}{3} (2 F_v^3 - F_v^4 + F_v^5 + F_v^6)$
P—C (A_1)	669,5	$F_{vA_1}^{A_1} = 2,72$	$F_{vA_1}^{A_1} = F_v^1 + 2 F_v^2 + \frac{1}{3} (F_v^3 + 4 F_v^4 + 2 F_v^5 + 2 F_v^6)$
Ni—C—O	(500 à 470)	$F_{\varphi}^{A_1} = 0,64$ à 0,54	$F_{\varphi}^{A_1} = F_{\varphi}^1 + F_{\varphi}^2$
Ni—C	461	$F_s^{A_1} = 2,75$	$F_s^{A_1} = F_s^1 + F_s^2$
C—P—C(A_1)	345	$F_{\gamma}^{A_1} = 0,73$	$F_{\gamma}^{A_1} = F_{\gamma}^1 + 2 F_{\gamma}^2 + \frac{1}{3} (F_{\gamma}^3 + 4 F_{\gamma}^4 + 2 F_{\gamma}^5 + 2 F_{\gamma}^6)$
C—P—C(E)	269	$F_{\alpha}^{A_1} = 0,84$	$F_{\alpha}^{A_1} = F_{\alpha}^1 - F_{\alpha}^2 + \frac{1}{3} (2 F_{\alpha}^3 - F_{\alpha}^4 + F_{\alpha}^5 + F_{\alpha}^6)$
Ni—P	218	$F_r^{A_1} = 1,47$	$F_r^{A_1} = F_r^1 + F_r^2$
Ni—P—C	176	$F_{\beta}^{A_1} = 0,57$ $F_{s\varphi}^{A_1} = -0,10 (*)$ $F_{r\gamma}^{A_1} = -0,15 (*)$	$F_{\beta}^{A_1} = F_{\beta}^1 - F_{\beta}^2 + \frac{1}{3} (2 F_{\beta}^3 - F_{\beta}^4 + F_{\beta}^5 + F_{\beta}^6)$
Symétrie B_1			
C—O	1 940,2	$F_l^{B_1} = 14,23$	$F_l^{B_1} = F_l^1 - F_l^2$
P—C	723,5	$F_v^{B_1} = 2,84$	$F_v^{B_1} = F_v^1 - F_v^2 - F_v^5 + F_v^6$
Ni—C	500	$F_s^{B_1} = 2,58$	$F_s^{B_1} = F_s^1 - F_s^2$
Ni—C—O	356	$F_{\varphi}^{B_1} = 0,318$	$F_{\varphi}^{B_1} = F_{\varphi}^1 - F_{\varphi}^2$
C—P—C	269	$F_{\alpha}^{B_1} = 0,829$	$F_{\alpha}^{B_1} = F_{\alpha}^1 - F_{\alpha}^2 - F_{\alpha}^5 + F_{\alpha}^6$
Ni—P—C	176	$F_{\beta}^{B_1} = 0,416$	$F_{\beta}^{B_1} = F_{\beta}^1 - F_{\beta}^2 - F_{\beta}^5 + F_{\beta}^6$
C—Ni—P	64	$F_{\alpha}^{B_1} = 0,280$ $F_{s\varphi}^{B_1} = + 0,05 (*)$	$F_{\alpha}^{B_1} = F_{\alpha}^1 - F_{\alpha}^2 + F_{\alpha}^5 - F_{\alpha}^6$

(*) Voir explications tableau IV.

TABLEAU XI

Constantes de force symétriques A_1 et E de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3$.

Vibrateurs	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Constantes de force	Expressions littérales
<i>Symétrie A_1</i>			
C — O	2 080	$F_{\text{t}}^{A_1} = 16,53$	$F_{\text{t}}^{A_1} = F_{\text{t}}^1 + 2 F_{\text{t}}^2$
P — O	793	$F_{\text{v}}^{A_1} = 4,60$	$F_{\text{v}}^{A_1} = F_{\text{v}}^1 + 2 F_{\text{v}}^2$
Ni — C — O(δ)	473	$F_{\delta}^{A_1} = 0,51$	$F_{\delta}^{A_1} = F_{\delta}^1 + 2 F_{\delta}^2$
Ni — C	420	$F_{\text{s}}^{A_1} = 2,52$	$F_{\text{s}}^{A_1} = F_{\text{s}}^1 + 2 F_{\text{s}}^2$
O — P — O	410	$F_{\text{r}}^{A_1} = (1,27)$	$F_{\text{r}}^{A_1} = F_{\text{r}}^1 + 2 F_{\text{r}}^2$
Ni — P	242	$F_{\text{r}}^{A_1} = 1,67$	$F_{\text{r}}^{A_1} = F_{\text{r}}^1$
C — Ni — C	71	$F_{\text{dI}}^{A_1} = 0,21$	$F_{\text{dI}}^{A_1} = F_{\text{dI}}^1 + 2 F_{\text{dI}}^2$
		$F_{\text{s}\delta}^{A_1} = + 0,10 (*)$	
		$F_{\text{rI}}^{A_1} = - 0,15 (*)$	
<i>Symétrie E</i>			
C — O	2 008	$F_{\text{t}}^{\text{E}} = 15,53$	$F_{\text{t}}^{\text{E}} = F_{\text{t}}^1 - F_{\text{t}}^2$
P — O	766,5	$F_{\text{v}}^{\text{E}} = 3,90$	$F_{\text{v}}^{\text{E}} = F_{\text{v}}^1 - F_{\text{v}}^2$
Ni — C — O(δ)	480	$F_{\delta}^{\text{E}} = 0,61$	$F_{\delta}^{\text{E}} = F_{\delta}^1 - F_{\delta}^2$
Ni — C	455	$F_{\text{s}}^{\text{E}} = 2,15$	$F_{\text{s}}^{\text{E}} = F_{\text{s}}^1 - F_{\text{s}}^2$
Ni — C — O(φ)	377	$F_{\varphi}^{\text{E}} = 0,37$	$F_{\varphi}^{\text{E}} = F_{\varphi}^1 - F_{\varphi}^2$
O — P — O	262	$F_{\alpha}^{\text{E}} = (0,77)$	$F_{\alpha}^{\text{E}} = F_{\alpha}^1 - F_{\alpha}^2$
Ni — P — O	147	$F_{\beta}^{\text{E}} = (0,44)$	$F_{\beta}^{\text{E}} = F_{\beta}^1 - F_{\beta}^2$
		$F_{\text{s}\delta}^{\text{E}} = - 0,05 (*)$	
		$F_{\text{s}\varphi}^{\text{E}} = + 0,10 (*)$	

(*) Voir explications tableau I.

 $\text{NiCO}(\text{PMe}_3)_3$.

Seules les fréquences Ni — C et C — O ont été observées expérimentalement. Le calcul fait sur $\text{NiCO}(\text{PF}_3)_3$ montre qu'un calcul simplifié tenant compte de ces seules vibrations conduit à une valeur $F_{\text{Ni-C}}^1$ supérieure de 0,11 mdyne/Å à celle obtenue dans le calcul complet. Un calcul complet a été fait sur $\text{NiCO}(\text{PMe}_3)_3$ au moyen des fréquences expérimentales Ni — C et C — O et des fréquences des autres vibrateurs supposées inchangées par rapport à $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$. Ci-dessous figurent les valeurs $F_{\text{C-O}}^1$ et $F_{\text{Ni-C}}^1$ obtenues dans le calcul simplifié et dans le calcul complet.

$\nu \text{ cm}^{-1}$	Calcul simplifié	Calcul complet
$\nu_{\text{C-O}} = 1\,923$	$F_{\text{C-O}}^1 = 13,80$	$F_{\text{C-O}}^1 = 13,75$
$\nu_{\text{Ni-C}} = 515$	$F_{\text{Ni-C}}^1 = 3,20$	$F_{\text{Ni-C}}^1 = 2,95$

C. — Série $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[\text{P}(\text{OMe})_3]_n$.

Les calculs relatifs à ces dérivés sont incertains du fait que la structure du ligand $\text{P}(\text{OMe})_3$ est inconnue. Ils doivent donc être considérés comme une première étape de calcul concernant ces molécules.

 $\text{P}(\text{OMe})_3$.

Le calcul est fait à partir de la molécule simplifiée PA_3 de symétrie C_{3v} en assimilant le groupe O — CH₃

à la masse ponctuelle 21 égale à la somme de la masse de l'atome d'oxygène et du tiers de la masse du groupe CH₃. Cette méthode empirique indiquée par GOUBEAU⁽¹⁸⁾ est utilisée dans de nombreux calculs simplifiés⁽¹⁹⁾ et semble donner des résultats proches de ceux obtenus par un traitement complet, en ce qui concerne les constantes de force des liaisons, ici P — O. Les constantes de force obtenues par ce procédé ainsi que les fréquences de vibration utilisées⁽²⁰⁾ sont présentées ci-dessous; la fréquence de vibration P — O de symétrie E utilisée est la moyenne des fréquences des deux bandes dépolarisées en RAMAN et observées à 750 et 732 cm^{-1} .

	Mode de vibration	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Constante de force
Symétrie A_1	P — O	772	$F_{\text{v}}^{A_1} = 4,70$
	O — P — O	375	$F_{\alpha}^{A_1} = (1,76)$
Symétrie E	P — O	741	$F_{\text{v}}^{\text{E}} = 3,67$
	O — P — O	280	$F_{\alpha}^{\text{E}} = (1,09)$

La constante de force principale de la liaison P — O est égale, d'après ce calcul à 4 mdyne/Å, c'est la valeur annoncée par SIEBERT⁽²⁰⁾ pour une liaison simple P — O; cependant une liaison π est probable entre les orbitales 3d de P et 2p de O.

 $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3$.

Les calculs sont relatifs à la molécule simplifiée de symétrie C_{3v} $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PA}_3$ avec la masse de A

égale à 21; la fréquence de vibration d'extension P—O de symétrie E utilisée dans le calcul est égale à la moyenne des fréquences observées (780 et 735 cm^{-1}).

Le tableau XI groupe les constantes de force obtenues; les constantes de force principales F^1 et d'interaction F^2 sont rassemblées dans le tableau XII.

Ni[P(OMe)₃]₄.

Les constantes de force de cette molécule ont été précédemment calculées (²¹). La constante de force obtenue $F_{\text{Ni-P}}^{\text{A}_1} = 2,8 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ correspond à un champ de force diagonal et est basée sur l'attribution de la vibration γ à la fréquence 538 cm^{-1} , et sur l'hypothèse d'un angle O—P—O égal à 109°28'.

Le calcul présenté ici se rapporte aux trois vibrations A_1 de la molécule $\text{Ni}(\text{PA}_3)_4$ (masse de A égale à 21) de symétrie tétraédrique. La vibration de déformation symétrique O—P—O est attribuée à la bande située à 393 cm^{-1} (la bande 538 cm^{-1} est en fait la vibration P—O—C de symétrie A_1). Les résultats obtenus en introduisant la constante d'interaction $F_{\text{Ni-P}, \gamma}^{\text{A}_1} = -0,15 \text{ mdyn/rad}$ donnés tableau XIII conduisent à $F_{\text{Ni-P}}^{\text{A}_1} = 2,30 \text{ mdyn}/\text{\AA}$.

Il existe une solution sans constante d'interaction: $F_{\text{Ni-P}}^{\text{A}_1} = 2,7 \text{ mdyn}/\text{\AA}$, mais elle correspond à une mauvaise localisation de l'énergie potentielle. Particulièrement pour ce complexe la constante de force $F_{\text{Ni-P}}$ est donc peu précise.

Pour les molécules $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ et $\text{NiCO}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$ nous donnons les constantes de force Ni—C et C—O (tableau XIV), obtenues

TABLEAU XII

Constantes de force principales (F^1) et d'interaction (F^2) de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3$ et de $\text{P}(\text{OMe})_3$.

	$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3$	$\text{P}(\text{OMe})_3$
C—O	$F_t^1 = 15,86$ $F_t^2 = 0,33$	
P—O	$F_v^1 = 4,13$ $F_v^2 = 0,23$	$F_v^1 = 4,01$ $F_v^2 = 0,34$
Ni—C—O(δ)	$F_\delta^1 = 0,57$ $F_\delta^2 = -0,03$	
Ni—C	$F_r^1 = 2,27$ $F_s^2 = 0,12$	
Ni—P	$F_p^1 = 1,67$	

TABLEAU XIII

Constantes de force symétriques A_1 de $\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$.

Vibrateurs	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Constantes de force	Expressions littérales
P—O	880	$F_{\text{P-O}}^{\text{A}_1} = 4,77$	$F_{\text{P-O}}^{\text{A}_1} = F_v^1 + 2 F_v^2 + F_v^3 + 4 F_v^4 + 2 F_v^5 + 2 F_v^6$
O—P—O	393	$F_{\text{O-P-O}}^{\text{A}_1} = (0,97)$	$F_{\text{O-P-O}}^{\text{A}_1} = F_v^1 + 2 F_v^2 + F_v^3 + 4 F_v^4 + 2 F_v^5 + 2 F_v^6$
Ni—P	178	$F_{\text{Ni-P}}^{\text{A}_1} = 2,30$ $F_{\text{Ni-P}}^{\text{A}_1} = -0,15$	$F_{\text{Ni-P}}^{\text{A}_1} = F_p^1 + 3 F_r^2$

TABLEAU XIV

Constantes de force des liaisons C—O et Ni—C dans les complexes $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}[\text{P}(\text{OMe})_3]_n$.

	Symétrie	Vibrateurs	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Constantes de force
$n = 1$	A_1	C—O	2 080	$F_t^{\text{A}_1} = 16,53$
		Ni—C	420	$F_s^{\text{A}_1} = 2,52$
	E	C—O	2 008	$F_t^{\text{E}} = 15,53$
		Ni—C	453	$F_t^{\text{E}} = 2,15$
$n = 2$	A_1	C—O	2 027,5	$F_t^{\text{A}_1} = 15,70$
		Ni—C	455	$F_s^{\text{A}_1} = 2,65$
	B_1	C—O	1 971,8	$F_t^{\text{B}_1} = 14,80$
		Ni—C	489	$F_t^{\text{B}_1} = 2,40$
				$F_t^1 = 15,25$ $F_t^2 = 0,45$
				$F_s^1 = 2,52$ $F_s^2 = 0,12$
$n = 3$	A_1	C—O	1 964	$F_t^{\text{A}_1} = F_t^1 = 14,63$
		Ni—C	499	$F_s^{\text{A}_1} = F_s^1 = 2,80$

dans un calcul complet, contenant les mêmes constantes d'interaction que précédemment. Nous n'avons pas obtenu de matrice F permettant de vérifier mieux qu'à 5 % les fréquences expérimentales $\text{Ni}-\text{P}$, $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ et $\text{Ni}-\text{P}-\text{O}$ dans ces derniers complexes.

III. Discussion.

A) Comparaison des constantes de force des complexes $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$.

Les constantes de force obtenues résultent d'un calcul simplifié ayant nécessité le choix de plusieurs termes non diagonaux de la matrice F . La comparaison des valeurs obtenues reste valable si ces différents termes ont peu varié d'un dérivé à l'autre.

L'introduction de $F_{\text{Ni}-\text{C}, \text{Ni}-\text{C}-\text{O}}$ diminue la constante de force de la liaison $\text{Ni}-\text{C}$, principalement dans les mono-substitués; la variation la plus importante porte sur $F_{\text{Ni}-\text{C}}^{\text{A}_1}$. Cependant la constante de force principale $F_{\text{Ni}-\text{C}}^1$ est relativement peu modifiée, la variation maximale observée est de 0,08 mdyne/Å.

En ce qui concerne $F_{\text{Ni}-\text{P}, \gamma}$, il est difficile d'estimer sa variation de la série des dérivés $-\text{PF}_3$ à celle des dérivés $-\text{PMe}_3$, néanmoins en première approximation elle peut être supposée invariable.

Les résultats les plus précis concernent les variations subies par les vibreurs $\text{C}-\text{O}$ bien isolés; cependant l'introduction d'une constante d'interaction existant réellement entre $\text{C}-\text{O}$ et $\text{Ni}-\text{C}$ augmente la constante de force principale de la liaison $\text{C}-\text{O}$ (²²), sans modifier sensiblement la constante de force de la liaison $\text{Ni}-\text{C}$. Le fait de négliger dans tous les calculs la constante d'interaction $F_{\text{Ni}-\text{C}, \text{C}-\text{O}}$, n'entraîne pas d'erreur sur la constante de force de la liaison $\text{Ni}-\text{C}$, l'erreur porte sur $F_{\text{C}-\text{O}}^1$ sans toutefois modifier la variation de $F_{\text{C}-\text{O}}^1$ d'un substitué à l'autre lorsque PA_3 est inchangé et n variable.

Les constantes de force principales et l'ensemble des constantes de force de symétrie A_1 (tableau XV) permettent d'étudier les variations relatives aux liaisons et déformations des angles dans une série lorsque n croît et quand PA_3 change.

1. — Déformation $\text{A}-\text{P}-\text{A}$ et $\text{Ni}-\text{P}-\text{A}$.

a) La forte diminution observée sur les constantes de force de déformation $F_{\text{A}-\text{P}-\text{A}}^{\text{A}_1}$ de PA_3 à $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PA}_3$ provient du changement de coordonnée interne (³⁰).

Dans le ligand libre, la coordonnée interne est relative à l'angle $\text{A}-\text{P}-\text{A}$ (α), dans le complexe c'est une combinaison linéaire γ des coordonnées internes $\text{A}-\text{P}-\text{A}$ (α) et $\text{Ni}-\text{P}-\text{A}$ (β). La constante de force $F_{\gamma}^{\text{A}_1}$ dans les complexes est elle-même une combinaison linéaire des constantes de force F_{α} et F_{β} , dans le cas présent ($\alpha = 100^\circ$) $F_{\gamma}^{\text{A}_1} \approx 0,6 F_{\alpha}^{\text{A}_1} + 0,4 F_{\beta}^{\text{A}_1}$.

Les valeurs numériques du tableau XV indiquent :

1) F_{β}^{E} du monosubstitué est beaucoup plus faible que F_{α}^{E} , particulièrement pour $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$. Ce résultat semble général pour les complexes.

2) F_{α}^1 et F_{β}^1 ne sont pas complètement déterminées, si bien qu'il est impossible de dire si l'accroissement de F_{α}^{E} du ligand libre PF_3 (1,11 mdyne/Å/rad²) au monosubstitué (1,40 mdyne/Å/rad²) est due à la variation de F_{α}^1 ou à celle de F_{α}^2 .

b) Pour les autres substitués ($n = 2, 3, 4$) les constantes de force symétriques $F_{\gamma}^{\text{A}_1}$ sont des combinaisons linéaires contenant des termes d'interaction entre les angles de groupes PA_3 différents; nous observons (tableau XV) que $F_{\alpha}^{\text{A}_1}$ des di- et trisubstitués est égal à F_{α}^{E} du monosubstitué. La comparaison des valeurs littérales (³⁰) de $F_{\alpha}^{\text{A}_1}$ pour $n = 2$ et 3 et de F_{α}^{E} pour $n = 1$ suggère très fortement que les termes d'interaction $F_{\alpha}^3, \dots, F_{\alpha}^6$ sont égaux entre eux. La variation régulière, aux incertitudes de calcul près, de $F_{\gamma}^{\text{A}_1}$ pour $n = 1, 2, 3, 4$ peut être due aux termes $F_{\gamma}^3, \dots, F_{\gamma}^6$, ou moins probablement aux variations des termes F_{γ}^1 et F_{γ}^2 .

c) On observe une variation très importante de $F_{\text{P}-\text{F}}^1$ dans PF_3 à $F_{\text{C}-\text{P}-\text{C}}^1$ dans $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, il doit en être de même avec les substitués. La discussion est reportée plus loin (voir: Déformations $\text{C}-\text{Ni}-\text{C}$ et $\text{P}-\text{Ni}-\text{P}$, paragraphe b).

2. — Liaisons $\text{P}-\text{A}$.

Dans les trois séries $F_{\text{P}-\text{A}}^1$ a peu varié de PA_3 à $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PA}_3$.

PF_3 : $F_{\nu}^1 = 5,02$	$F_{\nu}^2 = 0,35$
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$: $F_{\nu}^1 = 4,95$	$F_{\nu}^2 = 0,27$
$\text{P}(\text{OMe})_3$: $F_{\nu}^1 = 4,01$	$F_{\nu}^2 = 0,34$
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3$: $F_{\nu}^1 = 4,13$	$F_{\nu}^2 = 0,23$
PMe_3 : $F_{\nu}^1 = 2,76$	$F_{\nu}^2 = -0,015$
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$: $F_{\nu}^1 = 2,86$	$F_{\nu}^2 = -0,056$

De plus, l'examen du tableau XV fait apparaître globalement que $F_{\text{P}-\text{F}}^{\text{A}_1}$ a augmenté de 12 % de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ à $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$; que $F_{\text{P}-\text{O}}^{\text{A}_1}$ a augmenté de 4 % de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3$ à $\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$; que $F_{\text{P}-\text{C}}^{\text{A}_1}$ n'a pas varié de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ à $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$.

Ces variations peuvent être dues à deux causes seulement, puisque les termes d'interaction G sont identiques pour tous les substitués d'une série (les termes $G_{\nu}^3, \dots, G_{\nu}^6$ entre liaisons $\text{P}-\text{A}$ de deux groupes différents étant nuls) :

a) l'accroissement vient de la variation des termes F_{ν}^1 et F_{ν}^2 .

b) ou bien il provient des termes $F_{\nu}^3, \dots, F_{\nu}^6$.

Nous allons montrer sur l'exemple de la série des complexes $-\text{PF}_3$, que les termes $F_{\nu}^3, \dots, F_{\nu}^6$, sont seuls responsables des variations des termes $F_{\nu}^{\text{A}_1}$.

La valeur à peu près constante observée pour F_{ν}^{E} de PF_3 , du mono-, $F_{\nu}^{\text{A}_1}$ du di-, $F_{\nu}^{\text{A}_1}$ du tri-, et F_{ν}^{E} du tétra-substitué, indique que, dans la mesure

TABLEAU XV

Constantes de force de symétrie $A_1(F^{A_1})$ et principales (F^1) des complexes $Ni(CO)_4-n(PA_3)_n$.

	PA_3		$Ni(CO)_4$		$Ni(CO)_3PA_3$		$Ni(CO)_2(PA_3)_2$		$NiCO(PA_3)_3$		$Ni(PA_3)_4$	
	F^{A_1}	F^1	F^{A_1}	F^1	F^{A_1}	F^1	F^{A_1}	F^1	F^{A_1}	F^1	F^{A_1}	F^1
C—O			17,42	16,50	17,11	16,57	16,89	16,59	16,67	16,67		
Ni—C			2,54	2,14	2,40	2,16	2,32	2,20	2,18	2,18		
Ni—C—O					0,427	0,46	0,55	0,45				
C—Ni—C ou P—Ni—P					$F_{dl}^{A_1} = 0,285$	4,95	5,89	4,95	$F_{dl}^{A_1} = 0,24$	4,95	6,15	4,95
P—F (A_1)	5,72	5,02			(4,68)		4,78		5,78			
P—F (E)	(4,67)								4,38			
F—P—F (A_1)		1,46			$F_{A_1}^{A_1} = 1,35$		$F_{A_1}^{A_1} = 1,20$		$F_{A_1}^{A_1} = 1,38$			
F—P—F (E)	$F_{\alpha E}^{A_1} = 2,16$				$F_{\alpha E}^{A_1} = (1,40)$		$F_{\alpha A_1}^{A_1} = 1,39$		$F_{\alpha A_1}^{A_1} = 1,35$		$F_{\alpha A_1}^{A_1} = 1,53$	
Ni—P—F	$F_{\alpha E}^{A_1} = 1,11$				$F_{\beta E}^{A_1} = (0,53)$		$F_{\beta A_1}^{A_1} = 0,57$		$F_{\beta A_1}^{A_1} = 0,65$			
Ni—P					1,92	1,92	2,20		2,23		2,20	
C—O												
Ni—C					16,53	15,86	15,70	15,25	14,63	14,63		
Ni—C—O					2,52	2,27	2,65	2,52	2,80	2,80		
C—Ni—C					0,51	0,57						
P—O (A_1)					$F_{dl}^{A_1} = 0,21$	4,13					4,77	
P—O (E)	4,70	4,01			(3,90)							
Ni—P	(3,67)				1,67						2,30	
C—O												
Ni—C					16,37	15,65	15,20	14,71	13,81	13,81		
Ni—C—O					2,61	2,33	2,75	2,67	2,95	2,95		
C—Ni—C					0,523	0,55						
P—C (A_1)		2,76			$F_{dl}^{A_1} = 0,19$	2,86	2,72					
P—C (E)	2,74				(2,92)		2,84					
C—P—C (A_1)	(2,79)				$F_{A_1}^{A_1} = 0,765$		$F_{A_1}^{A_1} = 0,73$					
C—P—C (E)	$F_{\alpha A_1}^{A_1} = 1,02$	0,87			$F_{\alpha E}^{A_1} = (0,84)$		$F_{\alpha A_1}^{A_1} = 0,84$					
Ni—P—C	$F_{\alpha E}^{A_1} = (0,80)$				$F_{\beta E}^{A_1} = (0,46)$		$F_{\beta A_1}^{A_1} = 0,57$					
Ni—P					1,24	1,24	1,47					

 $F_{NiP,APA}^{A_1} = -0,15$ mdyn/rad et $F_{NiCO,NiCO}^{A_1} = +0,10$ mdyn/rad.

où les vibrations P—A sont isolées par rapport aux autres, les expressions $(2 F_v^3 - 4 F_v^4 + F_v^5 + F_v^6)$ et $(F_v^3 - 2 F_v^4 - 4 F_v^5 + 5 F_v^6)$ sont nulles; comme la somme algébrique des coefficients dans ces deux expressions est nulle, c'est très probablement que tous les termes $F_v^3, \dots, F_v^6$ sont égaux.

$$\text{PF}_3: \quad F_n^E = F_n^1 - F_n^2 = 4,67$$

$$\text{Ni(CO)}_3\text{PF}_3: \quad F_n^E = F_n^1 - F_n^2 = 4,68$$

$$\text{Ni(CO)}_2(\text{PF}_3)_2:$$

$$F_{vE}^{A_1} = F_v^1 - F_v^2 + \frac{1}{3}(2F_v^3 - 4F_v^4 - F_v^5 + F_v^6) = 4,78$$

$$\text{Ni(CO)(PF}_3)_3:$$

$$F_{vE}^{A_1} = F_v^1 - F_v^2 + \frac{1}{3} (F_v^3 - 2 F_v^4 - 4 F_v^5 + 5 F_v^6) = 4,38$$

$$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4:$$

$$F_{vE}^2 = F_v^1 - F_v^2 + \frac{1}{3} (F_v^3 - 2 F_v^4 - 4 F_v^5 + 5 F_v^6) = 4,50$$

L'égalité des termes $F_v^3, \dots, F_v^6$ est attendue: la seule différence entre ces constantes de force provient d'une orientation différente des liaisons; si celle-ci n'a qu'une influence secondaire sur les constantes de force, ces dernières doivent être égales entre elles.

Examinons maintenant les constantes de force F_{vA} , du tétra-substitué.

$$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4:$$

$$F_{vA_1 A_1} = F_v^1 + 2 F_v^2 + (F_v^3 + 4 F_v^4 + 2 F_v^5 + 2 F_v^6) = 6,15$$

$$F_{vA_1} F_2 = F_v^1 + 2 F_v^2 - \frac{1}{3} (F_v^3 + 4 F_v^4 + 2 F_v^5 + 2 F_v^6) = 5,30$$

D'où

$$(F_v^3 + 4 F_v^4 + 2 F_v^5 + 2 F_v^6) = \frac{3}{4} \times 0,85 = 0,64$$

On obtient donc pour le tétrasubstitué :

$$F_n^1 + 2 F_n^2 = 6,15 - 0,64 = 5,51$$

Cette valeur est celle calculée pour le monosubstitué :

$$F_n^{\Lambda_1} = F_n^1 + 2 F_n^2 = 5,50$$

Puisque la somme $F_v^1 + 2 F_v^2$ et la différence $F_v^1 - F_v^2$ sont constantes dans la série (respectivement 5,50 et 4,65 m dyn/Å), les termes F_v^1 et F_v^2 n'ont pas varié.

Il est maintenant possible de calculer séparément F_v^1 , F_v^2 et $F_v^3 = \dots = F_v^6$ pour les complexes $-\text{PF}_3$

Liaisons P — F :

$$F_n^1 = 4,95 \pm 0,10 \text{ mdyn/\AA}$$

$$F_v^2 = 0,28 \pm 0,05 \text{ mdyne/\AA}$$

$$F_y^3 = \dots = F_y^6 = 0,07 \pm 0,01 \text{ mdyn/\AA}$$

Ce tableau est à rapprocher du tableau correspondant pour les dérivés — PMe_3 .

Liaisons P — C:

$$F_{\text{u}}^1 = 2,81 \pm 0,05 \text{ mdyn/\AA}$$

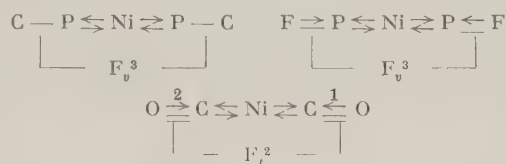
$$F_p^2 = -0,03 \pm 0,02 \text{ mdyne/\AA}$$

$$F_n^3 = \dots = F_n^6 = 0$$

La différence des valeurs de F_v^2 dans les deux types de ligands et de leurs complexes peut être

interprétée comme une preuve de l'existence de liaisons $\pi(P - F)$ et de l'absence de liaison $\pi(P - C)$ puisque l'extension de l'une des liaisons $P - C$ n'influence en rien ($F_{P,2} \approx 0$) la liaison voisine.

Quant aux constantes $F_v^3, \dots, F_v^6$ des dérivés — PF_3 , elles doivent être considérées comme les homologues des constantes F_l^2 des dérivés des métaux carbonyle.



Dans ces derniers complexes, F_2^2 est le résultat du couplage électronique des liaisons C—O et Ni—C adjacentes: un allongement de la liaison $C_1—O_1$ diminue la densité électronique de la liaison π entre C_1 et O_1 , déstabilise l'orbitale $2p$ du carbone 1, augmente le transfert π de l'orbitale $3d$ du nickel vers l'orbitale $2p$ du carbone 1, augmentant finalement le transfert π de O_s vers C_s .

Il en est de même pour F_v^3 dans les complexes $-PF_3$.

On observe (tableau XVI) que lorsque la constante de force $F_{\text{Ni-C}}$ croît, c'est-à-dire lorsque le transfert $\pi \text{ Ni} \rightarrow \text{C}$ croît, la constante de force $F_{\text{C-O}} (= F_{\text{I}}^2)$ croît aussi. F_{I}^2 constitue ainsi une mesure semi-quantitative de la liaison $\pi \text{ Ni} \rightarrow \text{C}$. Il en est de même, comme il apparaît d'études en cours ⁽³⁸⁾, des constantes $F_{\text{v}}^3, \dots, F_{\text{v}}^6$: *plus F_{v}^3 est élevée, plus le transfert $\pi \text{ Ni} \rightarrow \text{P} (\text{PF}_3)$ est élevé.*

La valeur $F_v^3 = \dots = F_v^6 = 0,07$ mdyn/Å des complexes — PF_3 est à rapprocher de la valeur $F_v^2 = 0,12$ mdyn/Å pour $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (⁴ et ³²). On peut penser que les taux de transfert π entre Ni et P dans les complexes — PF_3 et entre Ni et C dans $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sont reliés aux constantes F_v^3 et F_v^2 .

Que se passe-t-il lorsque le ligand PA_3 ne contient pas de liaison π interne, comme avec $\text{P}(\text{CH}_3)_3$? Il est probable que l'allongement de la liaison $\text{P}-\text{C}$, qui ne contient qu'une composante σ , n'amène qu'une faible séparation de charge sur P et C , contrairement à ce qu'il se passe avec $\text{P} \leq \text{F}$. Dans la liaison $\text{P}-\text{C}$ il n'y a donc pas déstabilisation de l'orbitale $3d$ du P , et en conséquence, pas de modification du transfert π de Ni vers P . La constante F_p^3 doit être nulle, ce qui est observé. Aucune information sur la valeur du transfert $\pi \text{ Ni} \rightarrow \text{P}(\text{PMe}_3)$ n'est apportée par cette valeur nulle de F_p^3 .

En conclusion, il n'existe de constantes d'interaction du type $F_l^2(\text{CO})$ ou $F_v^3 = \dots = F_v^6(\text{PA}_3)$ que :

a) s'il existe une liaison $\pi: M \rightarrow P$

b) s'il existe simultanément une liaison $\pi P - A$ (ou $C - O$). Dans une série donnée, la variation de F_v^3 (ou F_l^2) est en relation directe avec la variation du transfert π de M vers P (ou C).

S'il n'existe pas de liaison $\pi P - A$, les constantes $F^3, \dots, F_n^6$ sont nulles.

3. — Déformations Ni — C — O.

Les valeurs figurant dans le tableau XV sont obtenues en introduisant une constante d'interaction $F_{\text{Ni-C, Ni-C-O}}^{\text{A}_1}$ égale à + 0,10 mdyne/rad. Les constantes de force de déformation $F_{\text{Ni-C-O}}$ dépendent en partie du choix de la constante d'interaction entre les vibreurs Ni — C et Ni — C — O.

$F_{\text{Ni-C-O}}^1$ des monosubstitués augmente de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ à $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$. Les termes $F_{\text{Ni-C-O}}^2$ (tableaux II, VII, XI) entre deux angles Ni — C — O sont négatifs; ceci est observé également (4) pour $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Le petit nombre de données numériques sur $F_{\text{Ni-C-O}}$ de ces complexes ne permet pas d'étudier la variation avec le degré de substitution n .

4. — Déformation C — Ni — C et P — Ni — P.

Les constantes $F_{\text{dI}}^{\text{A}_1}$ de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PA}_3$ et $F_{\text{dIII}}^{\text{A}_1}$ de $\text{NiCO}(\text{PA}_3)_3$ sont des combinaisons linéaires des constantes de force des angles C — Ni — C et P — Ni — P, et P — Ni — P et P — Ni — C respectivement.

Les résultats sont les suivants (tableau XV).

a) $F_{\text{dI}}^{\text{A}_1}$ du monosubstitué — PF_3 est égal à $F_{\text{dIII}}^{\text{A}_1}$ du trisubstitué — PF_3 , ce qui montre qu'approximativement $F_{\text{C-Ni-C}} = F_{\text{P-Ni-P}}$.

b) On observe une différence très importante entre

$F_{\text{dI}}^{\text{A}_1}$ (égale à 0,285 mdyne • Å/rad²) de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$
et

$F_{\text{dI}}^{\text{A}_1}$ (égale à 0,19 mdyne • Å/rad²) de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$.

il est donc plus difficile d'ouvrir l'angle C — Ni — C lorsque le ligand est PF_3 qu'avec le ligand PMe_3 .

Ce fait est dû, pensons-nous, à ce qu'il est plus difficile à une liaison $\text{C} \equiv \text{O}$ chargée d'électrons d'entrer dans une zone de charge négative (F^-) que d'entrer dans une zone électroniquement neutre (CH_3).

La même explication peut être donnée pour la variation de F_{α}^1 de PF_3 et ses complexes à celle de PMe_3 et ses complexes: les atomes fortement chargés gênent les déformations des angles.

5. — Liaisons C — O et Ni — C.

Les constantes de force principales F^1 et d'interaction F^2 des liaisons C — O et Ni — C des dérivés étudiés sont groupées dans le tableau XVI. Les

variations des valeurs de F^1 sont représentées figure 2.

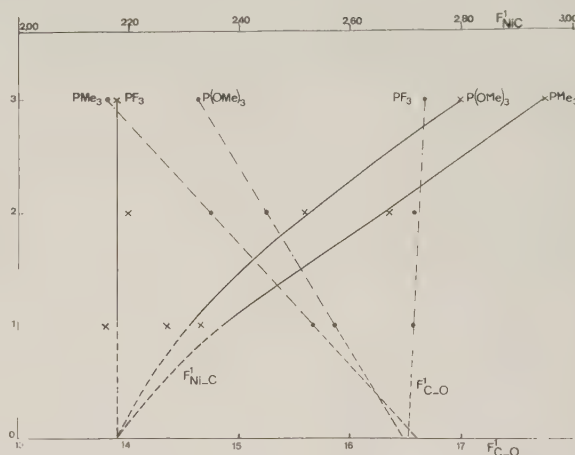


Fig. 2. — Constantes de forces principales des liaisons C — O et Ni — C dans les complexes $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$.

a) Cette figure fait apparaître que les $F_{\text{C-O}}^1$ varient d'une façon quasi linéaire de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ à $\text{Ni}(\text{CO})\text{L}_3$, mais les pentes sont nettement différentes suivant la nature de L. Ces valeurs de $F_{\text{C-O}}^1$ ne sont pas en fait des valeurs exactes: si l'on tient compte de la constante $F_{\text{Ni-C, C-O}}^1$ qui vaut 0,55 mdyne/Å (4 et 32) pour $\text{Ni}(\text{CO})_4$, les $F_{\text{C-O}}^1$ sont augmentées d'environ 0,60 mdyne/Å pour la série des complexes — PF_3 et de quantités au moins égales mais inconnues pour les autres séries. C'est pour cette dernière raison que nous n'avons pas introduit $F_{\text{Ni-C, C-O}}$, dans l'ensemble des calculs. Cependant les conclusions que l'on obtient ainsi ($F_{\text{Ni-C, C-O}} = 0$) sont identiques à celles que l'on obtiendrait en introduisant les vraies valeurs de cette constante d'interaction.

Les constantes $F_{\text{Ni-C}}^1$ suivent aussi une variation linéaire, mais les pentes sont inversées. Les valeurs de $F_{\text{Ni-C}}^1$ calculées pour les monosubstitués $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ et $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3$ sont probablement par défaut: $F_{\text{Ni-C}}^1$ est en effet dans ces deux complexes sensible à la valeur de $F_{\text{Ni-C, Ni-C-O}}^{\text{A}_1}$. L'introduction de $F_{\text{Ni-C, C-O}}$ ne modifie pratiquement pas $F_{\text{Ni-C}}^1$.

Au total l'abaissement de la constante de force $F_{\text{C-O}}^1$ est liée à l'augmentation de $F_{\text{Ni-C}}^1$: dans

TABLEAU XVI

Constantes de force principales (F^1) et d'interaction (F^2) des liaisons C — O et Ni — C des complexes $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$.

	$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PA}_3$		$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PA}_3)_2$		$\text{Ni}(\text{CO})(\text{PA}_3)_3$
PF_3	$F_{\text{CO}}^1 = 16,57$ $F_{\text{NiC}}^1 = 2,16$	$F_{\text{CO}}^2 = 0,27$ $F_{\text{NiC}}^2 = 0,11$	$F_{\text{CO}}^1 = 16,59$ $F_{\text{NiC}}^1 = 2,20$	$F_{\text{CO}}^2 = 0,28$ $F_{\text{NiC}}^2 = 0,11$	$F_{\text{CO}}^1 = 16,67$ $F_{\text{NiC}}^1 = 2,18$
$\text{P}(\text{OMe})_3$	$F_{\text{CO}}^1 = 15,86$ $F_{\text{NiC}}^1 = 2,27$	$F_{\text{CO}}^2 = 0,33$ $F_{\text{NiC}}^2 = 0,12$	$F_{\text{CO}}^1 = 15,25$ $F_{\text{NiC}}^1 = 2,52$	$F_{\text{CO}}^2 = 0,42$ $F_{\text{NiC}}^2 = 0,12$	$F_{\text{CO}}^1 = 14,63$ $F_{\text{NiC}}^1 = 2,80$
PMe_3	$F_{\text{CO}}^1 = 15,65$ $F_{\text{NiC}}^1 = 2,33$	$F_{\text{CO}}^2 = 0,36$ $F_{\text{NiC}}^2 = 0,13$	$F_{\text{CO}}^1 = 14,71$ $F_{\text{NiC}}^1 = 2,67$	$F_{\text{CO}}^2 = 0,48$ $F_{\text{NiC}}^2 = 0,085$	$F_{\text{CO}}^1 = 13,81$ $F_{\text{NiC}}^1 = 2,95$

chacune des deux séries — PMe_3 et — P(OMe)_3 la liaison $\pi \text{Ni} - \text{C}$ croît avec le degré substitution. Ce résultat est en contradiction avec la conclusion récente de DARENSBOURG et BROWN⁽³³⁾. Ces auteurs étudiant les intensités IR des bandes $\text{C} - \text{O}$ des complexes $\text{Mo(CO)}_{6-n} \text{L}_n$, ont établi sur l'examen comparé des dérivées des moments dipolaires μ_{CO} , que dans les complexes étudiés, contenant des ligands $\text{P}\Phi_3$ et P(OMe)_3 , l'abaissement des ν_{CO} est le résultat d'un abaissement du transfert σ de CO vers M et non celui d'une augmentation du transfert π de M vers CO . Nos résultats établissent au contraire que la population électronique des liaisons $\text{Ni} - \text{C}$ croît dans tous les termes de Ni(CO)_4 à NiCOL_3 .

b) De même les $F_{\text{C}-\text{O}}^2$ inscrits dans le tableau XVI ont des valeurs supérieures aux valeurs exactes, puisque dans le calcul $F_{\text{Ni}-\text{C}, \text{C}-\text{O}}^1$ est supposé nul; mais leurs variations d'un complexe à l'autre doivent être correctes.

Comme attendu, les $F_{\text{C}-\text{O}}^2$ augmentent dans la série des mono- et des di-substitués, des complexes — PF_3 aux complexes — PMe_3 ; de même, $F_{\text{C}-\text{O}}^2$ n'a pas varié du mono- au di-substitué PF_3 . Ces résultats confirment que le couplage électronique entre deux groupes CO se renforce avec le degré de substitution et avec la basicité du ligand. Une telle situation ne se conçoit que si les liaisons $\text{Ni} - \text{C}$ se peuplent électroniquement dans le même temps.

Quant aux constantes d'interaction $F_{\text{Ni}-\text{C}}^2$ le calcul n'est pas assez précis pour que l'on puisse conclure sur leurs variations.

c) Il est très intéressant de remarquer qu'il est possible d'obtenir les mêmes constantes $F_{\text{C}-\text{O}}^1$ que ci-dessus en tenant compte uniquement des fréquences des vibrations $\text{C} - \text{O}$ et $\text{Ni} - \text{C}$; l'erreur ainsi effectuée sur $F_{\text{C}-\text{O}}^1$ ne dépasse pas 0,05 mdyn/Å. Cette observation doit avoir un caractère général pour les dérivés des métaux carbonyle; l'angle $\text{C} - \text{M} - \text{C}$, nécessaire pour le calcul, doit généralement pouvoir être déterminé par des mesures de rapports d'intensité IR des bandes $\text{C} - \text{O}$ ⁽³⁹⁾. Les valeurs $F_{\text{C}-\text{O}}^1$ ainsi calculées sont alors utilisables dans des comparaisons semi-quantitatives.

6. — Liaisons $\text{Ni} - \text{P}$.

Les constantes de force $F_{\text{Ni}-\text{P}}^1$ sont rassemblées dans le tableau XVII. Dans une série, l'augmentation observée lorsque n croît, provient soit de l'augmentation de $F_{\text{Ni}-\text{P}}^1$, soit de celle de $F_{\text{Ni}-\text{P}}^2$, soit des deux à la fois.

La constante de force principale de la liaison $\text{Ni} - \text{P}$ de $\text{Ni(CO)}_3\text{PA}_3$ diminue très nettement dans l'ordre, $\text{Ni(CO)}_3\text{PF}_3$, $\text{Ni(CO)}_3\text{P(OMe)}_3$, $\text{Ni(CO)}_3\text{PMe}_3$, de même que la fréquence de vibration $\text{Ni} - \text{P}$, 262, 242 et 221 cm^{-1} .

L'étude de la localisation d'énergie (tableaux III et IX) montre un couplage important des deux vibrations d'extension $\text{Ni} - \text{P}$ et de déformation symétrique $\text{A} - \text{P} - \text{A}$. Mais, quelle que soit la constante $F_{\text{Ni}-\text{P}, \gamma}^1$ les constantes de force $F_{\text{Ni}-\text{P}}^1$ des deux complexes $\text{Ni(CO)}_3\text{PF}_3$ et $\text{Ni(CO)}_3\text{PMe}_3$ restent séparées d'environ 0,70 mdyn/Å (voir fig. 1).

B) Constante de force et liaison chimique.

1) Liaisons $\text{C} - \text{O}$ et $\text{Ni} - \text{C}$.

Dans les séries



la constante de force $F_{\text{Ni}-\text{C}}^1$ augmente et la constante de force $F_{\text{C}-\text{O}}^1$ diminue lorsque le degré de substitution n croît; il y a renforcement de la liaison $\pi \text{Ni} - \text{C}$ et affaiblissement de la liaison $\pi \text{C} - \text{O}$. Dans le remplacement d'un groupe CO par PMe_3 ou P(OMe)_3 il y a globalement apport de charges négatives du ligand PA_3 vers les CO restants à travers l'atome métallique au moyen des liaisons $\pi \text{Ni} - \text{C}$. Le transfert de charge $\sigma(\text{Ni} \leftarrow \text{P})$ est supérieur au transfert $\pi(\text{Ni} \rightarrow \text{P})$.

2) Liaisons $\text{P} - \text{F}$ et $\text{Ni} - \text{P}$.

Dans la série $\text{Ni(CO)}_{4-n}(\text{PF}_3)_n$, les constantes de force des liaisons $\text{Ni} - \text{C}$, $\text{C} - \text{O}$ et $\text{P} - \text{F}$ ne varient pas lorsque le degré de substitution n croît; la charge globale apportée par PF_3 est pratiquement nulle. Les transferts σ et π de la liaison $\text{Ni} - \text{P}$ sont peu différents. Ces phénomènes ont été interprétés différemment:

a) Le transfert $\sigma \text{Ni} \leftarrow \text{P}$ existant dans les complexes $\text{Ni(CO)}_{4-n}(\text{PMe}_3)_n$ est nettement supérieur à celui existant dans les complexes $\text{Ni(CO)}_{4-n}(\text{PF}_3)_n$, les transferts $\pi \text{Ni} \rightarrow \text{P}$ étant faibles ⁽²³⁾.

b) Les transferts $\sigma \text{Ni} \leftarrow \text{P}$ varient peu, la différence provient des transferts $\pi \text{Ni} \rightarrow \text{P}$ ⁽²⁴⁾, plus grand dans $\text{Ni} - \text{PF}_3$ que dans $\text{Ni} - \text{PMe}_3$.

Examinons si la détermination des constantes de force principales des molécules $\text{Ni(CO)}_3\text{PF}_3$ et

TABLEAU XVII

Constantes de force de symétrie A_1 de la liaison $\text{Ni} - \text{P}$ dans les complexes $\text{Ni(CO)}_{4-n}(\text{PA}_3)_n$.

	$\text{Ni(CO)}_3\text{PA}_3$	$\text{Ni(CO)}_2(\text{PA}_3)_2$	$\text{NiCO(PA}_3)_3$	$\text{Ni(PA}_3)_4$
PF_3	1,92	2,20	2,23	2,20
P(OMe)_3	1,67	—	—	2,30
PMe_3	1,24	1,47	—	—

$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ permet d'apporter une précision à ce sujet.

Les constantes de force $\text{P}—\text{A}$ n'ont pas varié, aux incertitudes de calcul près, du ligand libre PA_3 au monosubstitué, dans le cas d'une liaison simple ($\text{P}—\text{C}$) et dans le cas où la liaison $\text{P}—\text{A}$ comporte une liaison π ($\text{P}—\text{F}$).

a) En ce qui concerne la liaison $\text{P}—\text{F}$, s'il existe une liaison π importante entre Ni et P on s'attend à observer comme dans le cas de CO dans les métaux carbonyle, une diminution de la constante de force $\text{P}—\text{F}$; en effet quand l'atome métallique est chargé négativement, par exemple dans $\text{Co}(\text{PF}_3)_4^-$ ⁽²⁵⁾, les fréquences $\text{P}—\text{F}$ diminuent nettement, il en est de même lorsque ⁽²⁶⁾ l'atome métallique reçoit des charges négatives de ligands peu ou pas π accepteurs comme dans les complexes $\text{Ni}(\text{P}\Phi_3)_2(\text{PF}_3)_2$ ou $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{NC}_5\text{H}_5$.

b) Un deuxième phénomène inverse du précédent, doit aussi apparaître: le relèvement de la fréquence de vibration $\text{P}—\text{F}$, lorsque PF_3 se coordine au nickel par liaison σ , dû à la fois à un couplage mécanique de $\text{P}—\text{F}$ avec $\text{Ni}—\text{P}$ (sans changer la constante de force) et peut-être à un relèvement de la constante de force $\text{P}—\text{F}$ dû lui-même à un renforcement de la liaison $\text{P} \leftarrow \text{F}$.

Le premier relèvement de fréquence est habituellement observé avec tous les ligands PA_3 , il est de l'ordre de 20 à 30 cm^{-1} .

Le deuxième relèvement de fréquence, dû à l'augmentation de la constante de force, n'a jamais été mis en évidence de façon claire. Dans $\text{H}_3\text{B} \leftarrow \text{CO}$ on observe ^(27, 40) un relèvement de ν_{CO} de 26 cm^{-1} ; $F_{\text{C}—\text{O}}^1 = 18,5 \text{ m dyn/\AA}$ dans CO libre et 18,0 $\text{m dyn/\AA}$ dans le complexe. Non seulement on n'observe pas d'augmentation de la constante de force $\text{C}—\text{O}$ mais plutôt une légère diminution. Le même résultat a été trouvé récemment ⁽³⁴⁾ par un calcul quantochimique: par coordination σ , la constante de force $\text{C}—\text{O}$ reste invariante.

Un autre exemple est fourni ⁽³⁵⁾ par $\text{H}_3\text{B} \leftarrow \text{PF}_3$, mais les résultats sont peu clairs et ne peuvent donner de renseignements sur la variation de $F_{\text{P}—\text{F}}$ par coordination σ , bien que TAYLOR et BISSOT ⁽³⁵⁾ annoncent un relèvement de fréquence $\nu_{\text{P}—\text{F}}$ proche de 100 cm^{-1} .

Au total, on ne peut actuellement rien dire sur la variation, par coordination σ , de la constante de force $F_{\text{P}—\text{A}}$ d'un ligand PA_3 contenant une liaison $\text{P}—\text{A}$ partiellement double.

L'invariance observée de la constante de force $F_{\text{P}—\text{F}}$ de PF_3 à $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ ne peut donc être utilisée avec sécurité comme une mesure de la quantité de liaison π ($\text{Ni} \rightarrow \text{P}$).

Par contre, il est probable que l'étude spectroscopique comparée ⁽³⁸⁾ des complexes $—\text{PF}_3$ chargés, du type $\text{K Co}(\text{PF}_3)_4$, permettra, grâce aux constantes d'interaction F_v^2 et F_v^3 , de remonter aux transferts σ et π entre M et P .

c) Si on aborde le problème de la liaison $\text{Ni}—\text{P}$ en termes de populations de recouvrement ⁽³⁷⁾, on sait ⁽³⁶⁾ que la constante de force d'une liaison

est reliée au contenu électronique de cette liaison et varie dans le même sens que la population de recouvrement de cette liaison.

Observant que les constantes de force $F_{\text{Ni}—\text{P}}$ dans $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ et $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ ont respectivement les valeurs 1,92 et 1,24 $\text{mdyn/\AA}$, nous pouvons dire que la population de recouvrement de la liaison $\text{Ni}—\text{P}$ est plus importante dans $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ que dans $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$.

Si on écrit que la population de recouvrement (PR) de la liaison $\text{Ni}—\text{P}$ est la somme des populations de recouvrement des orbitales σ ($\text{PR}\sigma$) et des orbitales π ($\text{PR}\pi$), on se trouve dans la même situation que précédemment: l'augmentation de PR de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ à $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ peut être due, aussi bien à l'augmentation de $\text{PR}\pi$ de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ à $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ ($\text{PR}\sigma$ restant constant), qu'à l'augmentation de $\text{PR}\sigma$ de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ à $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ ($\text{PR}\pi$ restant constant).

L'état actuel de nos connaissances sur les relations entre constantes de force, populations de recouvrement et transferts de charge ne permet pas de départager entre ces deux possibilités.

Il reste que les constantes de force de la liaison $\text{Ni}—\text{P}$ égales à 1,92 $\text{mdyn/\AA}$ pour $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ et 1,24 $\text{mdyn/\AA}$ pour $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ présentent des différences considérables. La complexité du problème, due au grand nombre d'inconnues en présence, rend cependant leur interprétation délicate.

Au total, toutes les liaisons présentes dans les complexes $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$ ont été analysées; les résultats des constantes de force de la liaison de coordination ont été discutés.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. B. WILSON, J. C. DECUS et P. C. CROSS. — *Molecular Vibrations*, New York, 1955.
- (2) L. H. JONES. — in *Advances in the Chemistry of the Coordination compounds*, S. Kirschner Ed., New-York, 1961, p. 398.
- (3) G. BOUQUET et M. BIGORNE. — *C.R. Acad. Sci.*, 1965, **261**, 2865.
- (4) L. H. JONES, R. S. McDOWELL et M. GOLDBLATT. — *J. Chem. phys.*, 1968, **48**, 2663.
- (5) M. MARGOTTIN-MACLOU. — *J. Phys. et le Radium*, 1960, **21**, 634.
- (6) J. LADELL, B. POST et I. FANKUCHEN. — *Acta Crystal.*, 1952, **5**, 795.
- (7) W. A. SPAFFORD. — *Inorg. Chem.*, 1967, p. 1553.
- (8) R. H. B. MAÏS. — *J. Chem. Soc.*, 1967 (A), p. 1744.
- (9) G. C. MESSNER, E. L. AMMA et J. A. IBERS. — *Inorg. Chem.*, 1967, p. 725.
- (10) A. WILLIAMS, J. SHERIDAN et W. GORDY. — *J. chem. Phys.*, 1952, **20**, 164.
- (11) M. D. SPRINGALL et L. O. BROCKWAY. — *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 996.
- (12) L. S. BARTELL et L. O. BROCKWAY. — *J. chem. Phys.*, 1960, **32**, 512.
- (13) J. M. LETCHER et J. R. VAN WAZER. — *J. chem. Phys.*, 1966, **44** (2), 815.
- (14) L. DOYENNETTE. — *J. Chim. phys.*, 1961, p. 486.
- (15) A. LOUTELLIER et M. BIGORNE. — *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 3186.
- (16) R. K. SHELINE. — *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 602.
- (17) G. BOUQUET et M. BIGORNE. — *Spectrochim. Acta*, 1967, **23 A**, 1231.

- (18) J. GOUBEAU. — *I.U.P.A.C. Colloquium*, Münster, 1954, p. 69.
- (19) H. KRIEGSMANN et K. LICHT. — *Z. Elektrochem.*, 1958, **62**, 1163.
- (20) H. SIEBERT. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1954, **275**, 210.
- (21) M. BIGORGNE. — *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 1986.
- (22) L. H. JONES. — *Inorg. Chem.*, 1967, p. 1269.
- (23) M. BIGORGNE et J. BÉNARD. — *Rev. Chim. Min.*, 1966, **3**, 831.
- (24) F. A. COTTON. — *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 702.
- (25) Th. KRUCK et W. LANG. — *Chem. Ber.*, 1965, **98**, 3060.
- (26) Th. KRUCK, K. BAUR, K. GLINKE et M. STADLER. — *Z. Naturforsch.*, 1968, **23 b**, 1147.
- (27) S. SUNDARAM et F. F. CLEVELAND. — *J. chem. Phys.*, 1960, **32**, 166.
- (28) G. MAVEL. — *C.R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 3699.
- (29) R. A. NYQUIST. — *Spectrochim. Acta*, 1966, **22**, 1315.
- (30) A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE. — *J. Chim. phys.*, 1970, **67**, 78.
- (31) A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE. — *J. Chim. phys.*, 1970, **67**, 99.
- (32) G. BOUQUET et M. BIGORGNE. — *Spectrochim. Acta*, sous presse.
- (33) D. J. DARENSBOURG et T. L. BROWN. — *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 959.
- (34) K. G. CAULTON et R. F. FENSKE. — 1968, **7**, 1273.
- (35) R. C. TAYLOR et T. C. BISSOT. — *J. chem. Phys.*, 1956, **25**, 780.
- (36) R. K. FENSKE et D. D. RADTKE. — *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 479.
- (37) O. KAHN et M. BIGORGNE. — *J. Chim. phys.*, 1969, **66**, 874.
- (38) S. BÉNAZETH, A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE. — A paraître.
- (39) M. BIGORGNE et D. BENLIAN. — *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 4100.
- (40) D. BENLIAN et M. BIGORGNE. — *id.*, p. 4106.
- (40) R. C. TAYLOR. — *J. chem. Phys.*, 1957, **26**, 1131.
-

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*. — Dépôt légal 1^e trimestre 1970. — N° 2392

IMPRIMERIE DURAND 28-LUISANT

Imprimé en France

